

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

PIERRE PHILIBERT

Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.

Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CHLORATE DE STRONTIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Février 1958 devant la Commission d'examen.

MM. REMY-GENNETÉ

Président

TRUFFAULT

DAUPHIN

} *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR
LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR
PIERRE PHILIBERT
Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.
Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CHLORATE DE STRONTIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Février 1958 devant la Commission d'examen.

MM. REMY-GENNETÉ	<i>Président</i>
TRUFFAULT	} <i>Examineurs</i>
DAUPHIN	



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

PAR

LE DOCTEUR EN SCIENCES

ET

DOCTEUR EN MÉDECINE

ET EN PHARMACIE

LE DOCTEUR

ET DOCTEUR EN MÉDECINE

ET DOCTEUR EN MÉDECINE

ET DOCTEUR EN MÉDECINE

ET DOCTEUR EN MÉDECINE

ET DOCTEUR EN MÉDECINE

ET DOCTEUR EN MÉDECINE



FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

Doyen.....M. DELANGE

Professeurs

MM. DUBOIS	Physique Générale
BLANC	Mécanique Rationnelle
JAFFRAY	Physique Générale
RAMBAUD	Chimie Générale
REMY-GENNETE	Chimie Industrielle
TRUFFAULT	Chimie Organique
HOVASSE	Zoologie et Biologie Animale
CHAZE	Botanique Pure et Appliquée
ROQUES	Géologie-Minéralogie
LAPADU-HARGUES	Minéralogie
LUTZ	Zoologie
SAMUEL	Mathématiques
RAOULT	Physique
CHAMPAGNAT	Botanique
DUPLESSIS-KERGOMARD	Chimie (P.C.B.)
TAGLANG	Physique
PARIAUD	Chimie Physique
M ^{me} HENNEQUIN	Mathématiques
M. AVAN	Physique



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548606_0005

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire et sous la direction de M. le professeur REMY-GENNETÉ.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici toute notre respectueuse et sincère reconnaissance pour les conseils qu'il nous a prodigués et pour les encouragements qu'il n'a cessé de nous donner.

Nous remercions M. GRAFF, Ingénieur I.C.S., Docteur de l'Université de Strasbourg, qui, à plusieurs reprises, a témoigné de l'intérêt pour notre travail.

Nous prions MM. les professeurs TRUFFAULT et DAUPHIN, membres de la Commission d'examen, d'agréer l'expression de nos remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury.

Un amical merci à tous nos camarades de laboratoire dont nous avons pu apprécier la complaisance et l'esprit d'entraide.

Nos remerciements s'adressent également au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'appui important qu'il nous a procuré en nous acceptant comme Candidat Ingénieur-Docteur.

INTRODUCTION

Dans l'ordre d'une série de recherches, commencées il y a près de 10 ans au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, sur les chlorates alcalins et alcalino-terreux (1), (2), (3), (4), (5), après le chlorate de baryum étudié par DURAND, le chlorate de strontium devait attirer à son tour l'attention, d'autant plus que la littérature (6) est vraiment plus que réservée sur ce sel et que, autre test significatif, aucune maison française ne le fabrique.

Il nous a semblé intéressant, et de combler les lacunes sur certaines propriétés de ce chlorate, et de nous pencher sur les conditions de sa fabrication.

Pour ce qui est du premier point, nos recherches ont porté d'abord sur la solubilité du chlorate de strontium en milieu aqueux et en solutions hydroéthanoliques (ces mesures nous étaient d'ailleurs nécessaires pour la suite de nos travaux).

Nous avons aussi repris la question de l'existence d'un hydrate à température ordinaire et nous avons fait l'examen du spectre X.

Enfin, l'étude de la pyrolyse (sous vide et sous pression atmosphérique) de ce sel oxygéné a retenu notre attention.

La question fabrication se posait aussi. En effet les chlorates alcalino-terreux, notamment le chlorate de strontium, bien que fabriqués sur une échelle plus restreinte que les

(*) Nous avons dû nous adresser, par l'intermédiaire de son correspondant français SCHWIDT JOURDAN, à la firme anglaise "British Drug Houses" (B.D.H.).

chlorates alcalins, sont des produits employés en pyrotechnie. Mais, alors que les autres chlorates alcalins et alcalino-terreux peuvent être obtenus assez facilement par électrolyse aqueuse du chlorure correspondant, le procédé est difficilement applicable au départ du chlorure de strontium par suite de la difficulté, après l'électrolyse, de la séparation chlorate-chlorure.

Aussi, la méthode généralement utilisée s'adresse-t-elle à l'acide chlorique, lui-même produit en traitant du chlorate de baryum par l'acide sulfurique.

Nous avons cherché un autre mode d'obtention en prenant comme matière première le chlorate de potassium, produit industriel très courant.

Enfin puisque dans le cadre de l'électrolyse c'est la séparation chlorate-chlorure qui s'avère difficile, nous avons tenté de voir si une méthode par flottation différentielle ne serait pas possible pour traiter ce binaire.

Pour notre exposé nous adopterons le plan suivant:

- I. Etude de quelques propriétés physiques du chlorate de strontium.
- II. Décomposition thermique de ce sel.
- III. Nouvelle préparation du chlorate de strontium (applicable à tous les chlorates alcalino-terreux).
- IV. Etude de la flottation du chlorate de strontium et du chlorure de strontium et essai de séparation différentielle de ces deux composés.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES

Dans cette première partie nous étudierons les possibilités d'existence d'hydrates du chlorate de strontium à température ordinaire, la solubilité dans l'eau et les mélanges hydroéthanoliques de ce même sel, enfin le spectre de rayons λ (γ).

Le sel utilisé pour nos essais provient, nous l'avons dit, de la firme anglaise B.D.H. Nous avons tout d'abord analysé cette matière première, aussi notre exposé appelle-t-il normalement une étude des méthodes d'analyses du chlorate de strontium, méthodes qui nous ont servi par la suite chaque fois qu'il était nécessaire d'obtenir un résultat quantitatif.

I. METHODES D'ANALYSE DU CHLORATE DE STRONTIUM:

On peut analyser le chlorate de strontium par trois méthodes différentes suivant que l'on dose l'ion ClO_3^- ou Sr^{++} .

1) Dosage de ClO_3^- :

On distingue deux dosages, l'un gravimétrique, l'autre volumétrique.

a) Méthode gravimétrique:

On réduit ClO_3^- en Cl^- par le mélange réducteur, formé par la poudre de zinc en milieu acide acétique, à l'ébullition, en présence d'acétate de cuivre. Pour avoir une réduction com-

plète, on maintient l'ébullition pendant 1 heure. On dose ensuite l'ion Cl^- en pesant le chlorure d'argent, obtenu après précipitation par le nitrate d'argent.

b) Méthode volumétrique:

En milieu acide, les chlorates agissent comme oxydants sur les sels de Fe II qu'ils transforment en sels de Fe III.

La réaction est la suivante:



Pratiquement on oxyde une solution de sel de Mohr par le chlorate à l'ébullition en atmosphère de gaz carbonique pour éviter une oxydation par l'air à chaud (Pour cela nous utilisons une fiole à bouillir surmontée d'un bouchon à soupape laissant sortir la vapeur d'eau et empêchant toute rentrée d'air). On maintient le mélange à ébullition douce pendant 1 heure environ pour que la réduction des chlorates soit totale. On titre en retour l'excès de sel de Mohr, non transformé en sel de Fe III, par une solution titrée de permanganate de potassium N/10.

Remarque: Selon WAGNER(8) qui a fait une étude systématique de toutes les méthodes de dosage des chlorates, cette méthode donne les meilleurs résultats.

2) Dosage de Sr^{++} :

On utilise la méthode gravimétrique classique par précipitation à l'état de sulfate de strontium. On précipite le sulfate par addition d'acide sulfurique à 5% en excès (10 fois la quantité théorique) et d'un égal volume d'alcool.

On laisse reposer 12 heures, filtre, lave à l'alcool à 50% contenant un peu d'acide sulfurique. On calcine ensuite le précipité dans un creuset de platine pendant $\frac{1}{2}$ heure au four électrique à 800°C.

Le chlorate de strontium utilisé se présente sous la forme de cristaux translucides très déliquescents. Nous avons effectué deux dosages, par chacune des méthodes exposées ci-dessus, sur le sel préalablement séché à l'étuve à 100°C.

Dosages	Gravimétrie	Volumétrie
ClO_3^-	100,2 - 100,2	100,2 - 99,6
Sr^{++}	99,4 - 99,9	

La moyenne des différents résultats nous a donné une pureté de 99,9%.

II. RECHERCHE DE L'EXISTENCE D'UN HYDRATE A TEMPERATURE ORDINAIRE:

POTILITZIN (9) avait signalé des hydrates plus ou moins bien définis du chlorate de strontium qui se formeraient à température ordinaire et mentionne l'existence d'hydrates à $8 \text{ H}_2\text{O}$ et $4 \text{ H}_2\text{O}$. Par la suite un grand nombre d'ouvrages de chimie mentionnent que le chlorate de strontium cristallise à température ordinaire avec 8 molécules d'eau.

Nous avons voulu vérifier cette hypothèse et pour cela nous avons opéré par thermogravimétrie en utilisant une thermobalance à pesée automatique, le chauffage étant réalisé par une lampe infra-rouge (Humidimètre Gallia, Biaugeaud constructeur, Paris).

a) Dans une première expérience nous avons laissé le chlorate de strontium au contact de l'air ambiant. Puis nous avons

introduit une petite quantité de ce sel (environ 10 g pesé exactement) sur le plateau de la thermobalance chauffée à la température constante de 60°.

La courbe de dessiccation (perte de poids en fonction du temps) ne présente aucun point singulier (fig.1).

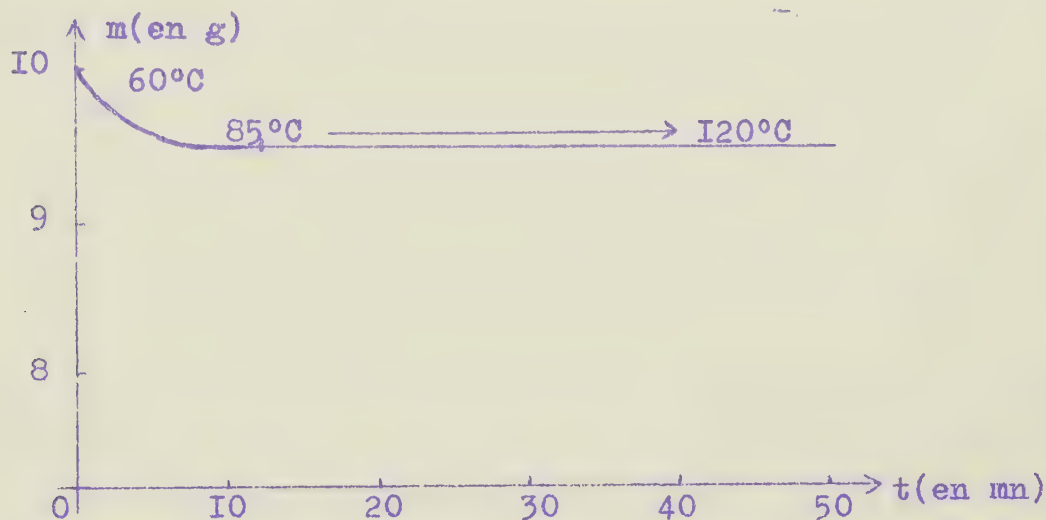


Fig.1. Déshydratation du chlorate de strontium à la thermobalance.

Nous avons continué la chauffe jusqu'à obtenir un palier. Ensuite nous avons fait varier la température de la thermobalance par paliers successifs jusqu'à 120°C sans constater de perte de poids supplémentaire. Le produit sec correspond bien à du chlorate de strontium anhydre.

b) Nous avons ensuite fait plusieurs essais sur des solutions contenant des quantités connues de sel (séché auparavant à l'étuve) dont nous avons évaporé l'eau à la thermobalance, à des températures variant entre 30 et 100°C, jusqu'à dessiccation complète. Nous avons de la même façon noté la perte de poids en fonction du temps.

Les courbes successives (fig.2) ne présentent aucun point

singulier et se terminent toutes par un palier correspondant à la quantité initiale de sel sec.

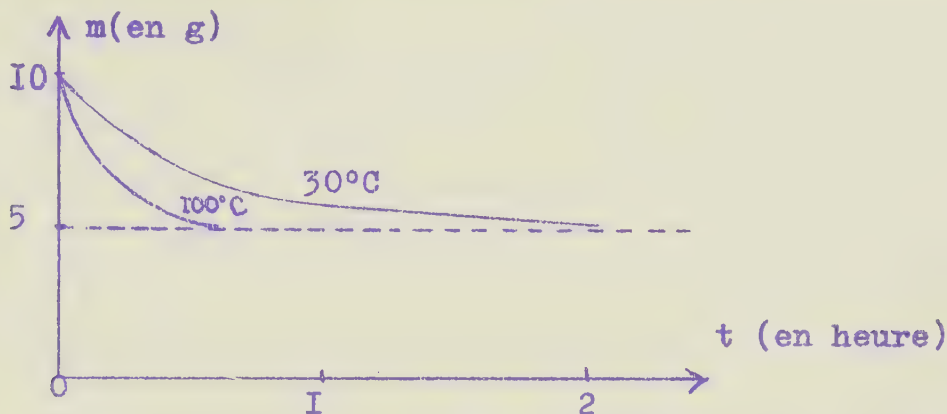


Fig.2. Déshydratation du chlorate de strontium à la thermobalance.

On peut donc conclure que, contrairement à ce que pensait POTILITZIN, il ne se forme aucun hydrate à une température égale ou supérieure à 20°C et que le chlorate de strontium cristallise bien sous la forme anhydre. Cependant nous avons noté une très forte déliquescence du sel.

III. SOLUBILITE DANS L'EAU DU CHLORATE DE STRONTIUM:

Les seules données que nous avons trouvées dans la littérature sur la solubilité du chlorate de strontium dans l'eau sont les chiffres donnés par MILIUS et FUNK (10): une solution saturée à 18°C contient 63,6% de sel et a une densité de 1,839, et KOHLRAUSCH (11): 100cm³ de solution saturée contiennent 116g de chlorate de strontium anhydre.

I) Appareils utilisés et mode opératoire:

La première précaution essentielle à observer pour effectuer des mesures de solubilités exactes est de s'assurer de la constance de la température pendant la durée des essais. Pour cela

nous avons à notre disposition une cuve thermostatique à régulateur de température constituée par un thermomètre à contact avec relais électronique et pompe de circulation qui nous assureraient la constance de température à $0,02^{\circ}\text{C}$ près (Bain marie thermostatique OSI, BME 532).

La détermination de la solubilité a été faite suivant les indications données par HERING sur la technique du laboratoire Cornec(I2), utilisée déjà dans notre laboratoire par M^{lle} BOU-RHIS (I3).

Dans la cuve thermostatique remplie d'eau à la température désirée, se trouvent deux éprouvettes à fond rond destinées à contenir la solution saturée avec du chlorate de strontium en excès. Les éprouvettes sont obturées au moyen d'un bouchon de caoutchouc traversé par deux orifices gainés de verre. L'un, axial, est destiné au passage d'un agitateur rotatif en verre mû par un moteur électrique et réalisant l'agitation de la solution. Le deuxième orifice, obturé en temps normal, sert aux prélèvements à effectuer à l'intérieur de l'éprouvette.

Afin de porter à une température voisine de celle du thermostat toutes les parties du tube, l'eau du thermostat atteint au moins la moitié de la hauteur du bouchon de l'éprouvette (fig.3).

La deuxième précaution essentielle à observer est de vérifier que la solution est bien saturée. Pour cela, chaque prise d'essai de la solution est réalisée avec

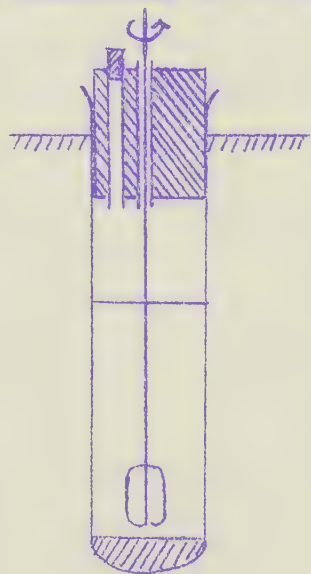
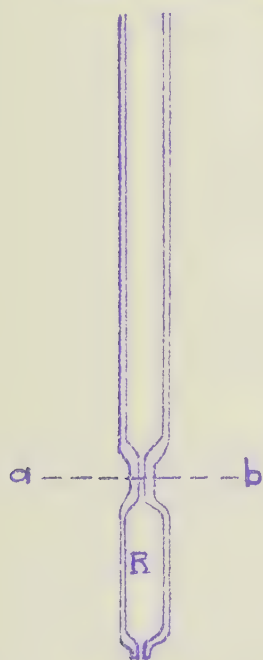


Fig.3.

Fig.4. une pipette capillaire permettant de prélever un volume constant de la solution ($1,95\text{ cm}^3$) (voir fig.4, ci-contre).

Le capillaire qui surmonte le réservoir R est assez étroit pour que le liquide s'y trouve retenu par l'effet de la tension superficielle.

Avant d'effectuer un prélèvement on arrête l'agitation et on attend que la solution surnageante soit limpide. Puis, on effectue le prélèvement en introduisant la pipette dans l'éprouvette et en l'enfonçant jusqu'à ce que l'extrémité inférieure plonge de 2cm environ dans la solution. On aspire alors par l'extrémité supérieure au moyen d'un tuyau en caoutchouc en regardant le niveau de la solution dans la pipette. On arrête l'aspiration dès que le niveau dépasse le plan horizontal ab. On retire la pipette et seul le liquide contenu dans le réservoir R est retenu. On sèche ensuite soigneusement les parois extérieures de la pipette et on pèse.

La solution est saturée si deux prélèvements effectués à 3 ou 4 heures d'intervalle, pendant lesquelles on a continué l'agitation, donnent des résultats identiques à la pesée, aux erreurs d'expérience près.

Des essais préliminaires ont permis d'établir quelle était la précision de ces pesées. Nous avons fait plusieurs pesées en remplissant le réservoir R avec de l'eau distillée. En appelant m la masse d'eau qu'il peut contenir, nous avons obtenu:

$$m_{\text{moy.}} = 1,951 \quad \text{et} \quad \Delta m = 0,001$$

L'erreur relative lors de la pesée est inférieure à $1/2000$.

2) Résultats expérimentaux:

Après avoir pesé le contenu du réservoir de la pipette, il suffit de le recueillir quantitativement et de déterminer la teneur en chlorate pour en déduire la solubilité dans l'eau.

La méthode utilisée permet également de déterminer la densité de la solution. Elle nous est en effet donnée par le rap-

port:
$$d = \frac{m'}{m}$$
 où m' désigne la masse de la solution et m celle de l'eau distillée que peut contenir le réservoir de la pipette.

Nous avons rencontré de grandes difficultés pour obtenir des solutions saturées. Ce fait est dû à l'extrême solubilité du sel dans l'eau.

$\theta(^{\circ}\text{C})$	Solubilité s	d
25	64,0	1,83
32,5	64,3	1,83
40	64,5	1,83
45	64,7	1,83
50	64,9	1,84
60	65,6	1,84

θ : température en $^{\circ}\text{C}$
d: densité
s: solubilité en g
pour 100g de solution saturée.

Tableau I.

Nous avons opéré avec du sel finement broyé et il fallait ajouter périodiquement pendant la saturation de petites quantités de sel frais. Il a fallu agiter parfois plus de 50 heures avant d'obtenir la solution saturée. Les résultats ont été consignés dans le tableau (I) et nous avons tracé la courbe de solubilité (fig.5).

Ces résultats nous montrent que le chlorate de strontium est un sel très soluble dans l'eau (1,780 kg par litre d'eau à 25°C) et que sa solubilité varie très peu avec la température. La densité, par suite de la faible différence de solubilité, ne varie pratiquement pas. Elle passe de 1,83 à 25°C à 1,84 à 60°C .

Remarque: Alors que nous faisons nos essais de solubilité et que nous nous proposons de continuer plus loin l'étude du système $\text{H}_2\text{O} - \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$, F. LINKE (14) de l'université de New-

York, dans un récent mémoire dont nous n'avions pas connaissance auparavant, a fait une étude analogue. Nos mesures de solubilité concordent bien avec celles de LINKE et l'erreur relative maximum ne dépasse pas 7%. Il n'a trouvé qu'un seul hydrate à $3H_2O$ vers $-40^{\circ}C$, hydrate signalé d'ailleurs déjà par POTILITZIN.

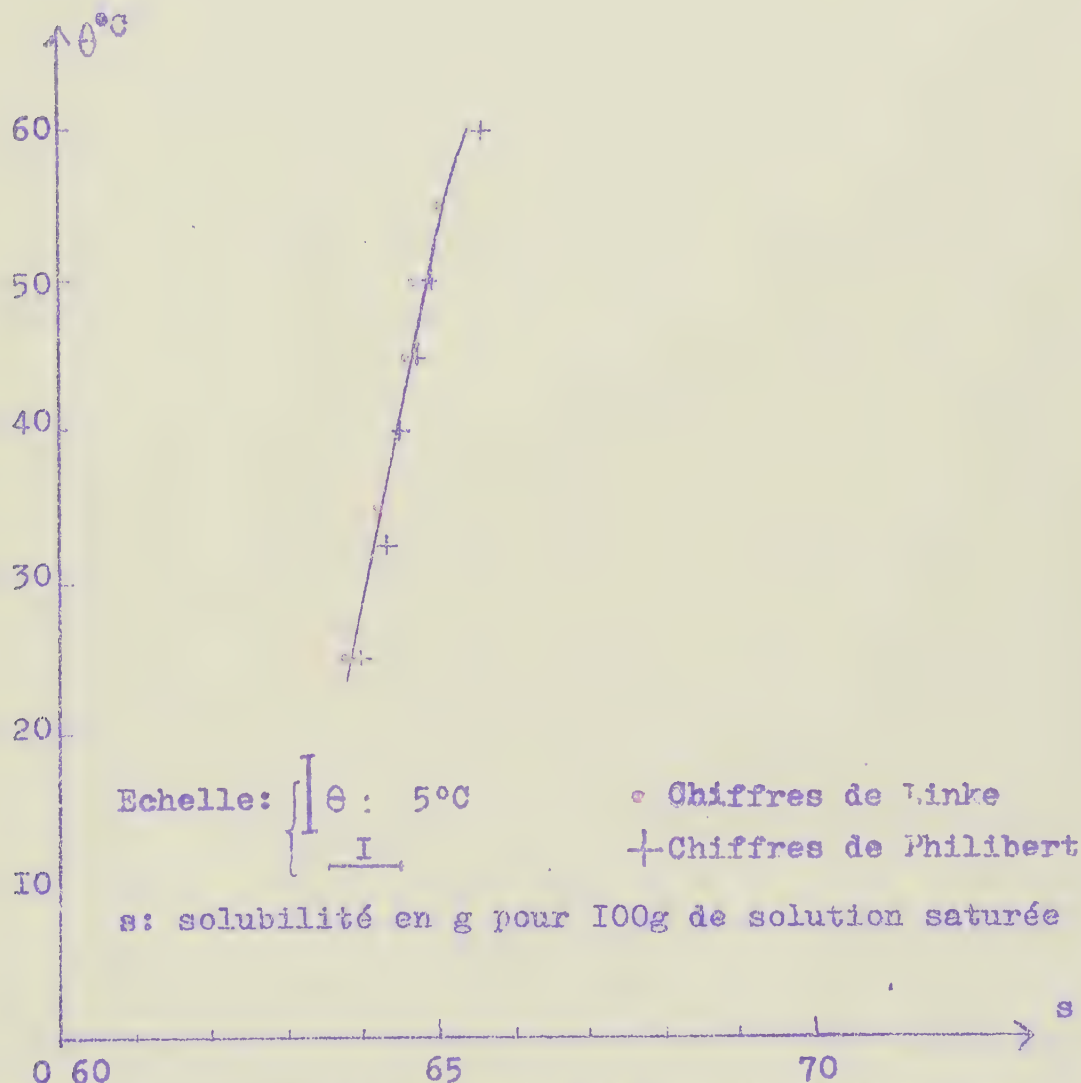


Fig.5. Solubilité du chlorate de strontium dans l'eau.

IV. SOLUBILITE DU CHLORATE DE STRONTIUM DANS LES MELANGES HYDROETHANOLIQUES:

I) Mode opératoire:

Pour la suite de nos travaux il nous était nécessaire de connaître la solubilité du chlorate de strontium dans les mélanges hydroéthanoliques, mais nous n'avons trouvé aucun renseignement dans la littérature sur ce sujet. Nous avons donc établi la courbe de solubilité du chlorate de strontium pour diverses concentrations du binaire eau- alcool éthylique.

Nous avons utilisé le même appareil et la même technique opératoire que précédemment. Seule la pipette de prélèvement a changé de forme, la tension superficielle de la solution hydroéthanolique saturée de chlorate de strontium n'étant plus assez élevée et la solution n'étant plus retenue dans le réservoir de la pipette décrite p.8. Aussi avons nous adopté la forme de pipette figurée ci-contre (fig.6).



Fig.6.

Comme dans le cas de la solution aqueuse, lors du prélèvement, on arrête l'aspiration dès que le niveau dépasse le plan horizontal ab. Lorsqu'on retire la pipette, seul le liquide contenu entre le capillaire intérieur et les parois de la pipette est retenu, comme le montre la figure. Ici aussi il faut sécher soigneusement avant la pesée. Mais s'il est facile de sécher l'extérieur, il est plus délicat d'enlever le liquide qui a pu rester dans le capillaire ou qui se trouve à l'intérieur de la pipette au-dessus du plan ab.

Le volume constant prélevé est de $1,86 \text{ cm}^3$. La précision

est plus faible que celle de la pipette précédente.

En désignant par m la masse d'eau distillée que peut contenir la pipette, nous avons:

$$m_{\text{moyen}} = 1,8593 \text{ g} \quad \Delta m = 0,0035$$

$$\text{d'où } m = 1,859 \pm 0,004 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta m}{m} < \frac{2}{1000}$$

2) Résultats expérimentaux:

a) Solubilités:

Nous avons déterminé la solubilité à 25°C du chlorate de strontium dans divers mélanges hydroéthanoliques. Chaque mélange est obtenu en versant $n \text{ cm}^3$ d'eau distillée dans $100-n \text{ cm}^3$ d'alcool. Deux déterminations ont été faites pour chaque concentration. Lors de nos dosages, comme l'a déjà signalé DURAND (5) pour le chlorate de baryum, la méthode manganométrique donne, pour les fortes concentrations en alcool, un chiffre trop faible par rapport à la méthode gravimétrique au sulfate de strontium. Il faut en chercher la cause dans une oxydation de l'alcool en aldéhyde par le chlorate de strontium en milieu acide.

En effet, les vapeurs dégagées lors du traitement par la solution sulfurique du sel de Mohr colorent très nettement le réactif de Schiff. Une partie de l'oxygène libéré par la réduction du chlorate de strontium oxyde l'alcool présent et la quantité de sel de Mohr oxydé est moindre, ce qui explique l'excès de permanganate nécessaire dans le dosage du sulfate de Fe II restant.

Les résultats sont les suivants (tableau 2):

n cm ³ d'eau dans 100-n cm ³ d'alcool	s
0	0
10	13
20	25
30	34,9
40	41,7
50	47,5
60	52,6
70	56,3
80	59,3
90	62,0
100	64,0

Tableau 2. s = solubilité du chlorate de strontium en g pour 100g de solution saturée.

La solubilité du chlorate de strontium augmente très rapidement en fonction du volume d'eau ajouté.

La représentation graphique (fig.7) nous montre que la courbe de solubilité a une allure parabolique et ne présente aucun point singulier. Si nous faisons un calcul, approximatif par suite des contractions de volume résultant de l'addition d'eau et d'alcool, permettant de comparer la solubilité du chlorate de strontium dans n cm³ d'eau avec la solubilité dans n cm³ d'eau + 100-n cm³ d'alcool, nous nous apercevons que pour les titres compris entre 0 et 30% d'alcool la solubilité est à peu près la même. En conclusion, le chlorate de strontium est insoluble dans l'alcool absolu mais, comme il est très soluble dans l'eau, sa solubilité dans les mélanges hydroéthanoliques

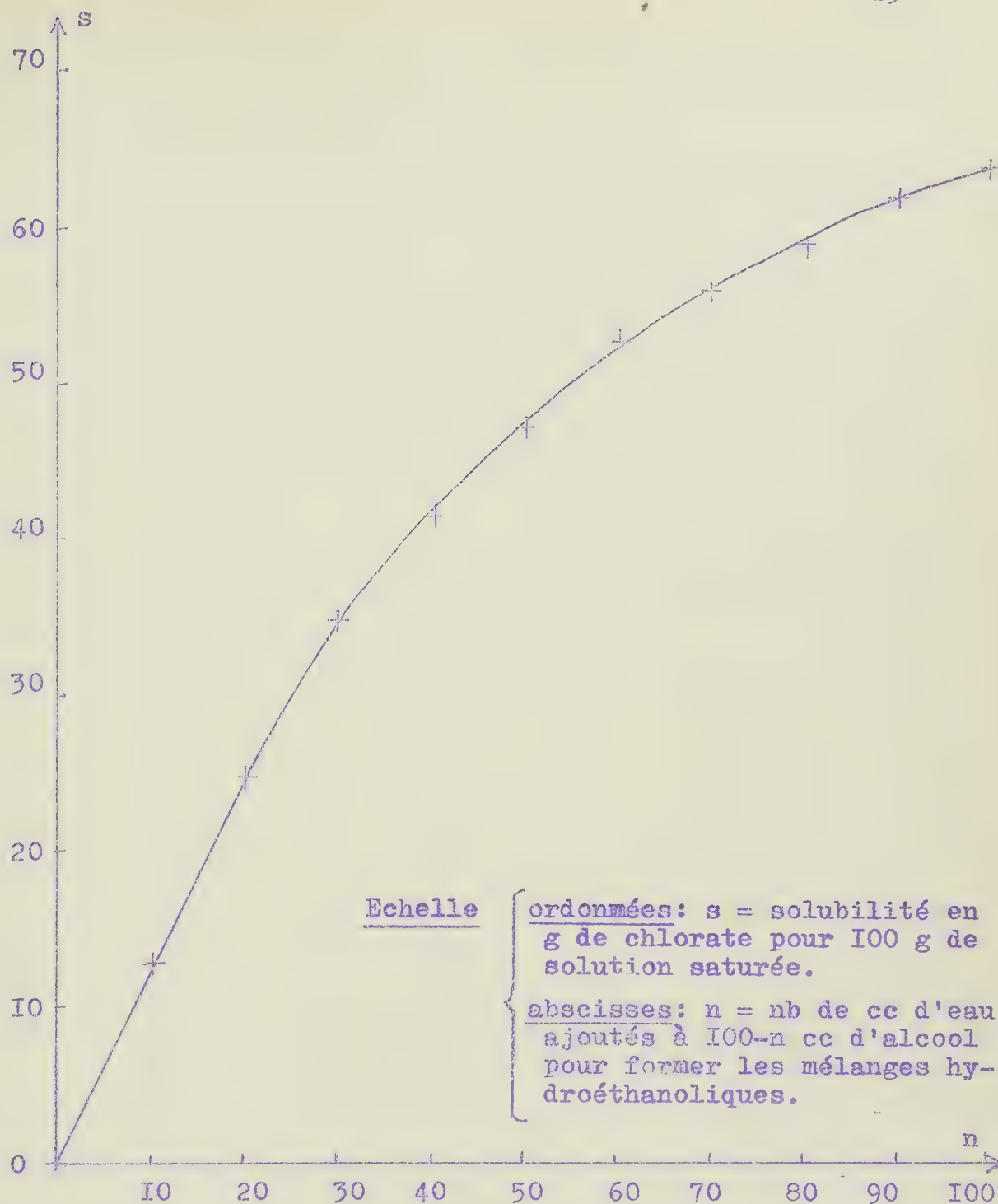


Fig.7. Solubilité du chlorate de strontium dans les mélanges hydroéthanoliques à 25°C.

est peu influencée par l'alcool. Pour un titre inférieur à 30% en alcool, la présence d'alcool ne diminue pratiquement pas la solubilité dans l'eau.

b) Variation du poids spécifique en fonction du titre alcoolique:

La pesée de la prise d'essai contenue dans la pipette nous permet de calculer la densité des solutions de chlorate de strontium. Nous avons, d'autre part, mesuré les densités des mélanges hydroéthanoliques à 20°C, rapportées à celle de l'eau à 20°C.

Nous avons noté nos résultats dans le tableau suivant (tableau 3).

$n \text{ cm}^3 \text{ d'eau}$ dans $100-n \text{ cm}^3 \text{ d'alcool}$	Densité du solvant	Densité des solutions saturées
0	0,789	0,79
10	0,825	0,91
20	0,856	1,03
30	0,881	1,15
40	0,906	1,26
50	0,927	1,37
60	0,946	1,47
70	0,962	1,57
80	0,974	1,66
90	0,987	1,74
100	0,998	1,83

Tableau 3 .

Ces résultats nous ont permis de tracer les courbes de la figure (8). Les deux courbes se rapprochent pour venir se rejoindre lorsque le titre alcoolique atteint 100%.

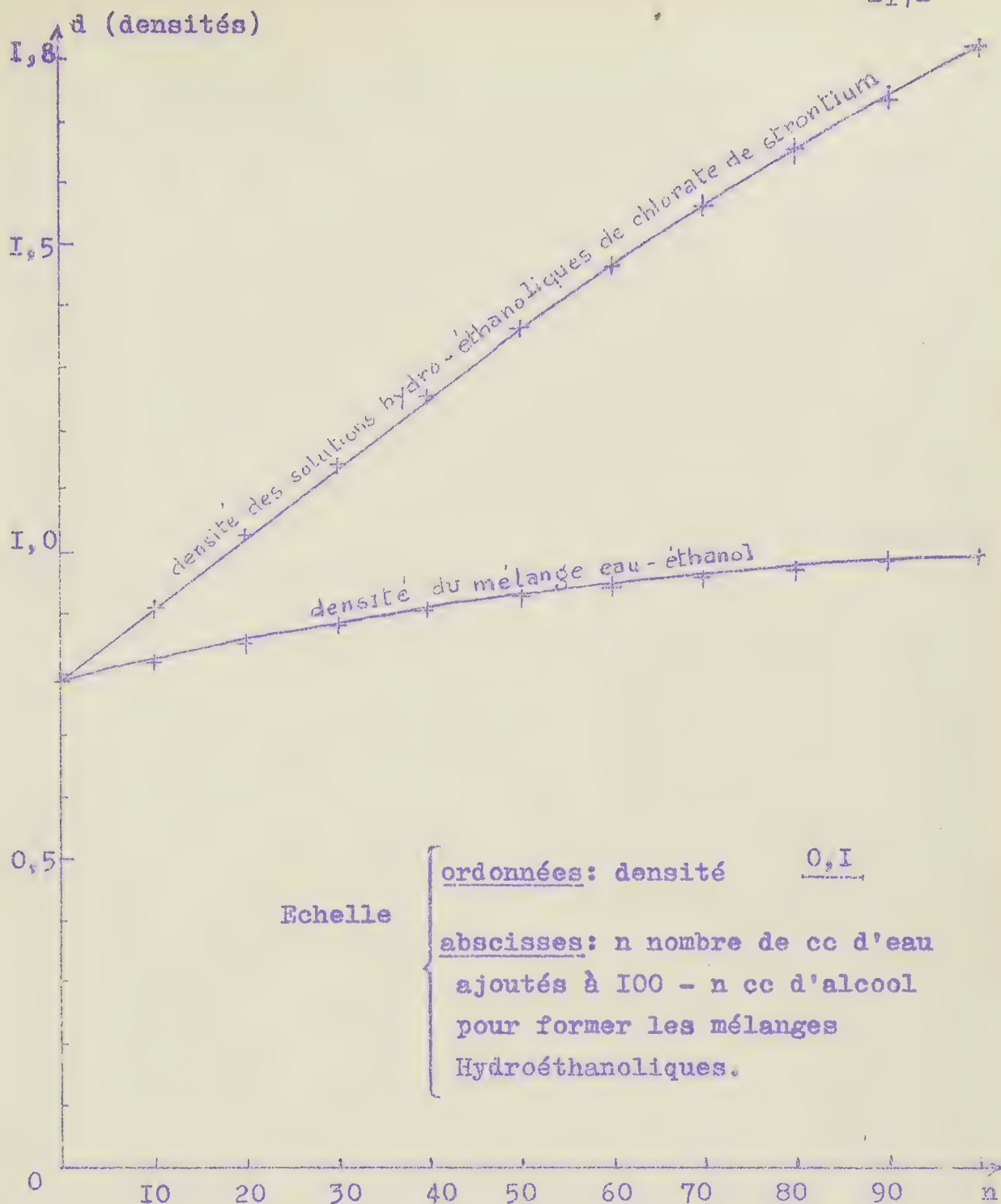


Fig.8. Variation de la densité des solutions de chlorate de strontium dans les mélanges hydroéthanoliques.

V. SPECTRE DE RAYONS X DU CHLORATE DE STRONTIUM:

Les tables internationales de données cristallographiques (Carte I-0663;3,30;3,21;5,7)(15) donnent le spectre du chlorate de strontium à $8H_2O$. Les auteurs ne donnent aucune analyse du chlorate qu'ils ont utilisé et sans doute est-ce la raison pour laquelle ils lui donnent la formule $Sr(ClO_3)_2 \cdot 8H_2O$. De notre côté, nous avons fait le spectre du chlorate de strontium anhydre et nous avons mesuré l'intensité des raies au photomètre. Nous avons obtenu les résultats suivants (tableau 4). Dans une première colonne nous donnons la distance réticulaire et dans la seconde l'intensité relative par rapport à la raie la plus intense à laquelle nous donnons la valeur 100.

Raies du spectre obtenu		Raies du spectre donné par les tables	
dA	I/I ₁	dA	I/I ₁
..	..	6,9	16
..	..	6,5	16
5,6	100	5,7	48
..	..	4,00	8
3,50	70	3,50	32
3,29	100	3,30	100
3,21	90	3,21	64
3,12	60	3,14	32
..	..	2,99	8
2,88	20	2,87	32
2,76	20	..	..
2,65	40	2,65	40
2,40	10	2,40	24
2,33	<10	..	..
2,22	20	2,22	32
2,14	50	2,14	48
2,11	10	..	..
2,07	10	2,05	16

Raies du spectre obtenu		Raies du spectre donné par les tables	
λ	I/I_1	λ	I/I_1
2,02	20	2,01	24
1,96	<10	1,97	16
1,87	20	1,87	24
1,83	20	1,83	24
1,74	<10	1,74	16
1,71	30	1,72	40
1,61	10	1,60	8
1,59	10	1,58	8
1,50	20	1,50	32
1,40	10	1,40	24
1,35	10	1,35	16
		1,31	8
		1,24	8
		1,20	16
		1,16	8
		1,14	8
		1,12	16

Tableau 4.

Les spectres ne sont pas tout à fait identiques. Mais les raies les plus intenses sont les mêmes dans les deux cas bien que nous ayons trouvé pour l'intensité des valeurs légèrement différentes.

Avec nos échantillons il manque 4 raies de faible intensité au début du spectre, mais nous trouvons par la suite 3 raies supplémentaires, de faible intensité également. Nous avons arrêté l'énumération à 1,35 Å car, au-delà, les raies sont très faibles et peu lisibles.

DEUXIEME PARTIE

NOUVELLE PREPARATION DU CHLORATE DE STRONTIUM

I. PARTIE THEORIQUE

Les chlorates alcalino-terreux sont généralement préparés par électrolyse du chlorure correspondant.

Mais dans le cas du chlorate de strontium cette préparation est pratiquement impossible car il est très difficile de séparer par cristallisation le chlorate de strontium formé et le chlorure de strontium non électrolysé (I6).

La seule préparation pratiquement utilisée est la neutralisation de l'hydroxyde de strontium par l'acide chlorique(I7).



Or cet acide chlorique est lui-même généralement préparé par action de l'acide sulfurique sur le chlorate de baryum.



Cette méthode part du chlorate de baryum, produit cher, qui est dévalorisé en sulfate de baryum. Ce dernier peut cependant être utilisé comme pigment (lithopone) et comme charge.

La nouvelle méthode que nous avons mise au point (I8) fait appel à un gaz, le bioxyde de chlore ClO_2 , que l'on sait préparer maintenant industriellement (I9) et sans danger, avec des rendements de l'ordre de 90%, à partir du chlorate de potassium, produit très courant beaucoup plus répandu que le chlorate de baryum.

La préparation peut se diviser en trois phases bien distinctes:

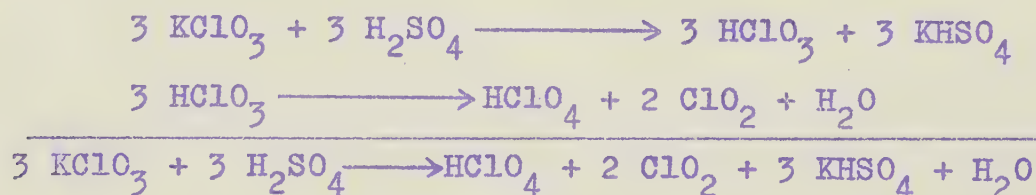
1. Obtention du bioxyde de chlore.
2. Action du bioxyde de chlore sur l'hydroxyde de strontium.
3. Action de l'ozone sur le mélange obtenu.

Nous exposerons dans ce paragraphe les réactions successives qui se produisent.

I) Préparation du bioxyde de chlore:

Le bioxyde de chlore est toujours préparé par action des chlorates alcalins (NaClO_3 ou KClO_3) sur l'acide sulfurique.

On peut supposer que l'acide sulfurique déplace l'acide chlorique, puis que celui-ci subit une oxydo-réduction classique:



Mais pour que la réaction d'oxydo-réduction ait lieu en quantité importante, il faut opérer avec de l'acide sulfurique concentré, mais la réaction risque de s'emballer dangereusement et de provoquer l'explosion du bioxyde de chlore.

C'est la raison pour laquelle on ajoute, en plus de l'acide sulfurique, un réducteur qui permet d'opérer avec des solutions diluées d'acide sulfurique et qui favorise en outre la formation de bioxyde de chlore. Les procédés industriels de fabrication du bioxyde de chlore sont très nombreux et varient

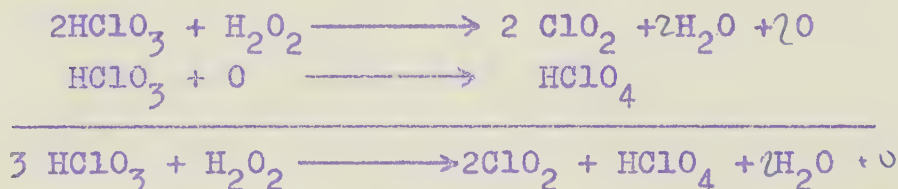
surtout par la nature du réducteur utilisé: HCl , CH_3OH , SO_2 , H_2O_2 etc...

CAMPICHE (20) a fait à ce propos une étude très détaillée de toutes les préparations connues du bioxyde de chlore.

Selon W.W.NORTHGRAVES (21) la transformation presque quantitative (rendement de 97%) des chlorates en bioxyde de chlore a été réalisée industriellement en réduisant le chlorate par le gaz sulfureux ou l'alcool méthylique en milieu acide sulfurique et en présence de chlorure de sodium.

Pour notre part, nous avons adopté la méthode de préparation par réduction par l'eau oxygénée car, bien que plus coûteuse, elle s'est montrée la plus pratique au laboratoire.

On peut supposer que l'eau oxygénée réagit sur l'acide chlorique suivant les réactions:



Auparavant nous avons mis au point une préparation utilisant uniquement le chlorate de potassium et l'acide sulfurique (cf. partie expérimentale). Bien que moins onéreuse, elle est cependant beaucoup plus longue et conduit à des rendements inférieurs.

2) Action du bioxyde de chlore sur l'hydroxyde de strontium:

Le bioxyde de chlore a un comportement un peu analogue à celui du bioxyde d'azote. S'il est vrai qu'en présence d'eau il ne réagit pratiquement pas, en présence d'une base forte il se comporte comme un anhydride mixte et donne un mélange de chlorite et de chlorate.

En présence d'hydroxyde de strontium, nous avons la réaction

suivante:



Il y a formation d'un mélange équimoléculaire de chlorite et de chlorate de strontium.

3) Action de l'ozone sur le mélange chlorite-chlorate:

En possession du mélange chlorite chlorate de strontium, nous avons deux possibilités:

- soit séparer le chlorite du chlorate de strontium,
- soit transformer le chlorite en chlorate de strontium.

La première séparation n'est pas très avantageuse parce que le chlorite de strontium ne présente pas un très grand intérêt. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes tourné vers le deuxième processus.

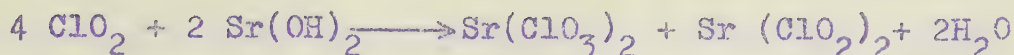
Nous avons donc cherché un oxydant qui, tout en étant sans action sur le chlorate, oxyde le chlorite en chlorate.

Mais le chlorite a beaucoup plus tendance à se réduire qu'à s'oxyder et nous n'avons pas pu l'oxyder directement en chlorate. Cependant nous y sommes parvenu d'une manière indirecte en utilisant l'ozone.

Des essais nous ont en effet montré que l'ozone est sans action sur le chlorate de strontium. Par contre avec le chlorite de strontium il donne lieu à la réaction d'oxydo-réduction suivante, un atome d'oxygène de l'ozone servant à oxyder le chlorite et le Cl III passant à l'état de Cl IV.



Il y a décomposition des chlorites en bioxyde de chlore et strontiane qui aussitôt se recombinent pour donner un mélange équimoléculaire de chlorite et chlorate.



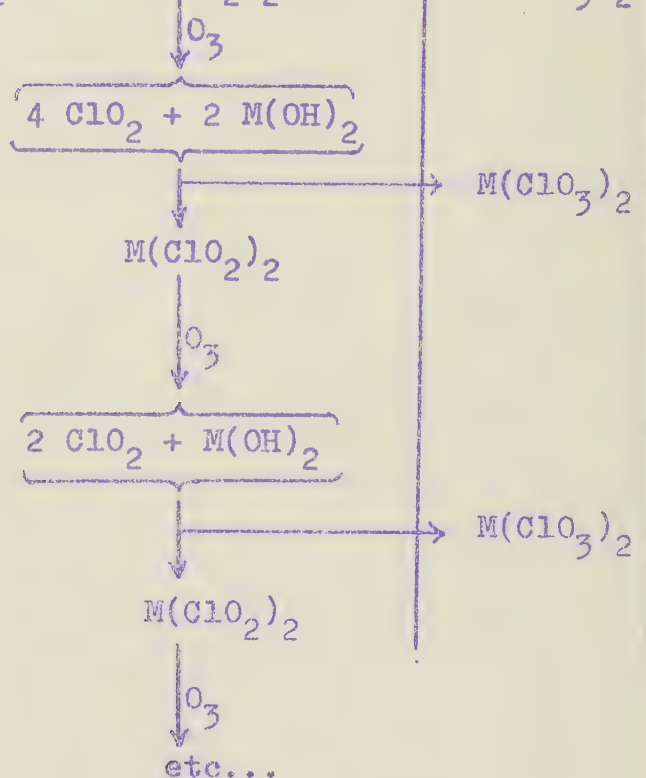
Mais comme nous sommes en présence d'ozone, la molécule de chlorite de strontium se décompose à nouveau pour redonner en quantité égale chlorite et chlorate, et ainsi de suite.

Ainsi la quantité de chlorite diminue à chaque fois de moitié et finalement tout le chlorite se transforme en chlorate.

CONCLUSION:

Toutes ces réactions font uniquement appel aux propriétés des métaux alcalino-terreux et peuvent servir à préparer tous les chlorates alcalino-terreux.

Si nous désignons par M un métal alcalino-terreux, nous pouvons schématiser les réactions, qui se produisent au départ du bioxyde de chlore, de la façon suivante:



Nous avons ainsi une suite de réactions un peu analogues à celles des oxydes d'azote pour donner l'acide nitrique.

Dans les paragraphes suivants nous étudierons, d'une part, les méthodes d'analyses et de dosages utilisées et, d'autre part, les résultats expérimentaux obtenus: mode opératoire, courbes de rendement, pureté des produits et moyens de purification. Nous conclurons par le schéma de fabrication industrielle qui peut être envisagé.

II. DOSAGE D'UN MELANGE

DE CHLORITE, CHLORATE ET CHLORURE

Nous avons été amené à doser les mélanges de produits chlorés, obtenus au cours des divers stades de la fabrication du chlorate.

Nous allons exposer dans ce paragraphe les difficultés rencontrées à ce sujet et les méthodes finalement adoptées.

Ces mélanges sont constitués par du chlorite, du chlorate et un peu de chlorure. Ils ne contiennent pas de bioxyde de chlore, ce dernier ne pouvant exister qu'en milieu acide ou neutre; or notre milieu réactionnel est basique car nous avons toujours opéré avec un excès de strontiane.

La difficulté principale provient surtout de la présence simultanée du chlorite et du chlorate. La plupart des méthodes de dosage signalées sont basées sur la détermination, d'une part du pouvoir oxydant de ClO_2^- , par réduction en Cl^- , qui donne la teneur en chlorite, et d'autre part du pouvoir oxydant total des ions ClO_2^- et ClO_3^- , toujours par réduction en Cl^- . Par différence avec le premier dosage, on peut calculer la teneur en ClO_3^- .

Les chlorites en solution sont relativement stables en milieu alcalin. Sous l'action de la chaleur, ils se décomposent facilement. En milieu acide, il y a formation d'acide chloreux et ils sont beaucoup plus instables. En présence de réducteurs, ils sont presque toujours réduits en chlorures; la réaction est favorisée par le milieu acide. Mais, si la réaction est trop brutale, le chlorite se dégrade en produits intermédiaires (oxyde de chlore, chlore) qui se dégagent et faussent le résultat

du dosage. De plus, en milieu acide, il faut autant que possible opérer à froid pour éviter le dégagement d'acide chloreux.

Les chlorates, par contre, dérivent de l'acide chlorique qui est un acide fort. Aussi leurs solutions sont-elles peu hydrolysées et beaucoup plus stables que celles de chlorites. En milieu alcalin ce sont des oxydants relativement peu énergiques, mais en milieu acide ils deviennent très actifs à ce point de vue et l'acide chlorique est un oxydant plus énergique que l'acide chloreux.

Pour le dosage du chlorite par réduction en chlorure, il faut donc trouver un réducteur qui laisse intacts les ions ClO_3^- , ce qui est relativement aisé.

Nous avons essayé la méthode de réduction par le nitrate de cobalt II en présence de potasse (22); mais les résultats ne sont pas très précis car il faut porter le mélange à l'ébullition et il se forme inévitablement, en petite quantité, des produits chlorés volatils qui sortent du champ de la réaction.

Par contre la méthode de BUNSEN en milieu acétique (23) nous ayant donné de très bons résultats, c'est celle que nous avons adoptée.

Mais, pour déterminer le pouvoir oxydant total des ions ClO_2^- et ClO_3^- , la méthode est beaucoup plus délicate. Il faut opérer en milieu acide plus concentré et la réaction sur le chlorite est le plus souvent brutale, ce qui favorise la formation de produits chlorés volatils.

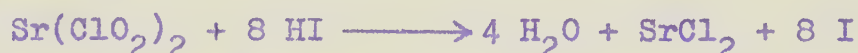
C'est ainsi que la méthode de réduction par le bromure de potassium en milieu acide chlorhydrique concentré s'est avérée assez défectueuse (24). Finalement c'est la méthode de réduction par le sel de Mohr qui nous a donné les meilleurs résultats.

METHODES UTILISEES:

Les doses indiquées dans le mode opératoire sont relatives à des prises d'essais faites sur une liqueur oxydante contenant environ, par litre: 6 millimolécules de chlorite de strontium, 6 millimolécules de chlorate de strontium et 0,6 millimolécule de chlorure de strontium.

I) Dosage du chlorite:

La méthode de BUNSEN en milieu acétique consiste à réduire le chlorite en milieu acide par l'iodure de potassium. On utilise l'acide acétique pour éviter l'influence perturbatrice des chlorates.



On dose l'iode libéré par le thiosulfate de sodium.

Mode opératoire:

Dans 40 cc de la liqueur oxydante (contenant donc environ 1/4 de millimolécule de chlorite de strontium), on ajoute 40cc d'iodure de potassium à 33g/litre puis 10 cc d'acide acétique concentré. On attend 15 minutes et on dose l'iode libéré par une solution de thiosulfate N/10.

Calcul:

Si a est le nombre de cm^3 de solution de thiosulfate N/10 utilisé, nous avons dans notre prise d'essai:

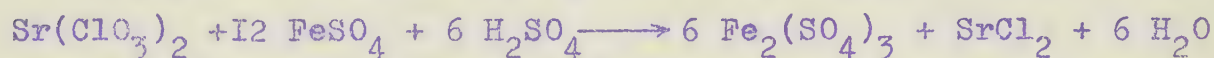
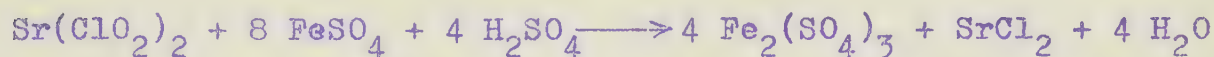
$$n \text{ millimolécules de chlorite de strontium} = a \times E = a/30$$

(E = équivalent moléculaire pour une solution décimale de chlorite de strontium).

2) Dosage du chlorate de strontium:

Le principe est analogue au dosage du chlorate de strontium seul (cf. p.3), mais nous opérons sur le mélange contenant à la fois chlorite et chlorate:

Les réactions sont les suivantes:



De la même façon, on titre en retour le sel de Fe II restant par du permanganate de potassium.

Mode opératoire:

A une prise d'essai identique de 40 cc de la liqueur oxydante (contenant donc environ 1/4 de millimolécule de chlorite et de chlorate de strontium), on ajoute 80 cc d'une solution de sel de Mohr N/10 et 10 cc d'acide sulfurique 1/10. On chauffe d'abord très lentement jusqu'à ébullition, maintient à l'ébullition douce pendant 1 heure sous atmosphère de gaz carbonique. On dose en retour par le permanganate N/10.

Calcul:

Si b est le nombre de cc de permanganate N/10 utilisé, le nombre de cc nécessaire pour réduire la liqueur oxydante de la prise d'essai est égal à :

$$d = 80 - b$$

(80 est le nombre de cc de sel de Mohr exactement N/10)

Si l'échantillon était constitué uniquement par du chlorate, nous aurions p millimolécule de chlorate avec:

$$p = d \times E = \frac{d}{120} = \frac{80-b}{120}$$

(E = équivalent moléculaire d'une solution décimale de chlorate de strontium)

Pour connaître la quantité de chlorate présent dans la solution, il suffit de transformer la valeur n , trouvée pour le chlorite, par le dosage à l'hyposulfite, en chlorate de strontium et de soustraire cette dernière valeur de p .

Nous avons donc:

$$\begin{aligned} m(\text{millimolécule de chlorate de strontium}) &= p - \frac{2}{3}n \\ &= \frac{80 - b}{120} - \frac{2}{3}n \end{aligned}$$

3) Dosage du chlorure:

Un dosage argentimétrique ordinaire nous permet de doser la quantité d'anion Cl^- contenu dans chaque prise d'essai.

Mode opératoire:

On prélève une prise d'essai de 40 cc. On la neutralise exactement avant dosage et on ajoute 1g de carbonate de calcium. On dose ensuite par du nitrate d'argent N/10 en présence de chromate de potassium comme indicateur.

4) Dosage du chlore total:

Afin de contrôler les résultats précédents, nous avons calculé la teneur totale en chlore. Nous avons essayé la méthode de réduction par l'hydrogène naissant, mais elle nous a donné des résultats trop faibles. Nous lui avons préféré la méthode de réduction par le sel de Mohr (cf. § 2). On dose le chlorure total par la méthode de Vohlard.

Mode opératoire:

A 40 cc de la liqueur oxydante réduite par le sel de Mohr dans les mêmes conditions, on ajoute 20 cc de nitrate d'argent N/10 et on porte à l'ébullition pour agglomérer le précipité de chlorure d'argent. On filtre et on dose en retour dans le

filtrat le nitrate d'argent en excès par une liqueur décinormale de sulfocyanure d'ammonium.

Remarque: Vohlard utilise dans ce cas l'alun de fer comme indicateur (Fe III). Dans notre cas ceci est inutile car il y a déjà du Fer III provenant de l'oxydation du sel de Mohr.

III. PARTIE EXPERIMENTALE

L'appareil utilisé est entièrement en verre pyrex à joints rodés. Les raccords sont en matière plastique à cause de l'agressivité du bioxyde de chlore.

I. PREPARATION DU BIOXYDE DE CHLORE ET DU MELANGE CHLORITE-CHLORATE:

La fabrication du bioxyde de chlore et son action sur l'hydroxyde de strontium se font en une seule opération.

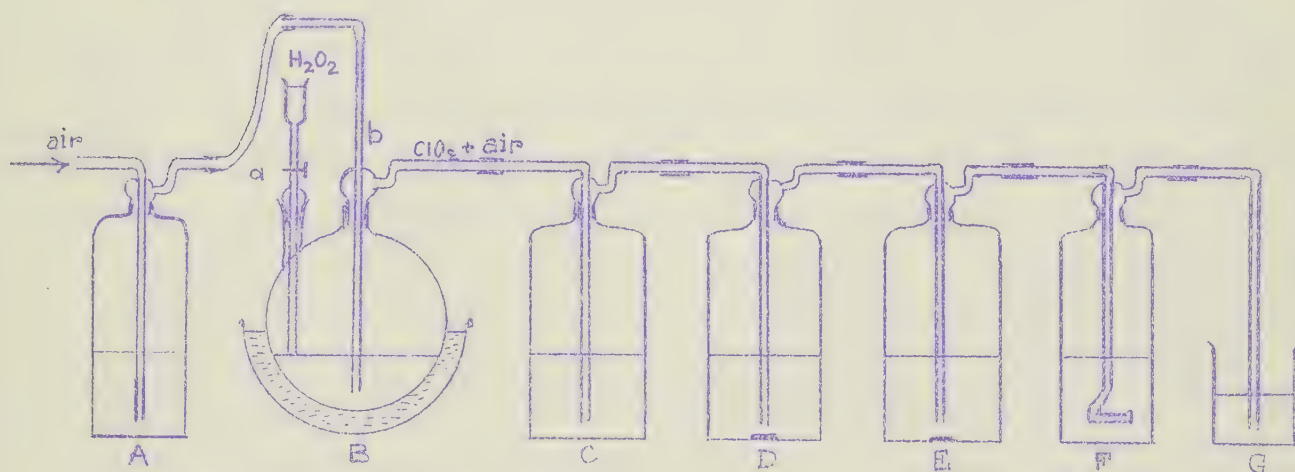


Fig.9.

L'appareil utilisé pour cette opération est représenté sur la figure(9).

- A. Laveur à soude.
- B. Ballon de 500 cc à 2 tubulures, contenant le chlorate et l'acide.sulfurique. Arrivée d'eau oxygénée par la tubulure a et d'air par la tubulure b.
- C. Flacon de garde de 500 cc.
- D et E . Laveur de Durand de 500 cc contenant la strontienne.
- F. Laveur à plaque frittée de 200 cc contenant aussi de la

strontiane.
G. Laveur à soude.

Le bioxyde de chlore à l'état pur est un gaz très dangereux qui se décompose facilement avec explosion, c'est pourquoi nous le diluons par de l'air. Pour les mêmes raisons, il faut éviter tout échauffement et ne jamais porter le gaz ainsi dilué à des températures supérieures à 50°C.

Mode opératoire:

On introduit dans le ballon B 36,75g de chlorate de potassium (3/10 de molécule) finement broyé et 290 cc d'une solution d'acide sulfurique (80 cc d'acide sulfurique concentré dans 210 cc d'eau).

Dans les laveurs D et E, nous introduisons la suspension aqueuse d'hydroxyde de strontium (26g de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ et 200 cc d'eau dans chacun). La bouillie est agitée au moyen d'un agitateur magnétique. Dans le dernier laveur F, nous introduisons 5g de strontiane et 50 cc d'eau environ.

Puis l'air est envoyé dans l'appareil. Son débit est assuré par un petit compresseur. Il est préalablement débarrassé de son gaz carbonique dans un laveur à soude afin d'éviter, par la suite, la formation de carbonate de strontium.

On fait tomber goutte à goutte l'eau oxygénée par la tubulure a. Le bioxyde de chlore commence alors à se former et colore en jaune la solution sulfurique de chlorate de potassium. L'air provoque une bonne agitation du milieu réactionnel par son barbotage et, tout en diluant le bioxyde de chlore, entraîne ce dernier dans les laveurs D, E, F où il réagit avec la strontiane.

L'opération se fait à froid pendant 4 heures environ. Ensuite on chauffe lentement au bain-marie le ballon B jusqu'aux

environs de 40°C. L'opération dure au total environ 8 heures et consomme de 30 à 40 cc d'eau oxygénée à 30%. On se rend compte que la réaction est terminée lorsque le milieu réactionnel est redevenu limpide.

Une fois la réaction terminée, la liqueur contenant le mélange chlorite-chlorate est filtrée pour la séparer de l'excès de strontiane qui n'a pas réagi.

L'action du bioxyde de chlore sur la strontiane se fait à froid. Nous avons effectué également des essais en chauffant les laveurs au bain-marie à la température de 40°C afin d'augmenter la dissolution de la strontiane. Mais les rendements ne sont guère améliorés et il faut utiliser un montage plus compliqué. D'ailleurs les résultats expérimentaux nous ont démontré qu'avec trois laveurs en série la réaction du bioxyde de chlore sur la strontiane est pratiquement complète à froid. La petite quantité de bioxyde de chlore qui n'a pas réagi est absorbée dans la soude (laveur G).

La plaque frittée assure une bien meilleure division du gaz dans la strontiane mais nous n'avons pu l'utiliser que pour le troisième laveur car, dans les deux premiers, où la concentration en strontiane est plus élevée, les pores se bouchaient facilement.

A titre d'indication, nous donnons ci-dessous le résultat d'une des préparations parmi les nombreuses que nous avons eu l'occasion d'effectuer.

	$\text{Sr}(\text{ClO}_2)_2$		$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	
	millimol.	g	millimol.	g
Laveur (D)	39,9	8,89	40,3	10,3
Laveur (E)	15,2	3,39	15,3	3,90
Laveur (F)	4,7	1,05	4,65	1,18
Total	59,8	13,33	60,25	15,38

Le chlorite et le chlorate se forment bien en quantité équimoléculaire mais l'analyse nous a également montré la présence de chlorure de strontium (2 à 3% environ) dans le mélange. Il se forme à partir d'acide chlorhydrique qui doit être le résultat de réactions secondaires lors de la formation du bioxyde de chlore.

Voici à ce sujet le résultat d'une des analyses. Il nous servira en même temps d'illustration à la méthode d'analyse que nous avons exposée au paragraphe II.

Dosage chlorite: 21,04mmole	4,683g chlorite, corr. à 1,492 de Cl
Dosage chlorate: 21,25mmole	5,409g chlorate, corr. à 1,507 de Cl
Dosage chlorure:	0,125g chlorure, corr. à 0,056 de Cl

Calcul du chlore total:	3,055g
Dosage de chlore total:	3,025g

Remarque: Nous avons aussi préparé le bioxyde de chlore uniquement par action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potassium. Mais il faut prendre beaucoup plus de précautions car il est nécessaire d'opérer avec un acide beaucoup plus concentré et les risques d'emballement, donc d'échauffement et d'explosion, sont plus grands. Au début nous avons eu quelques explosions et par la suite nous avons utilisé des concentrations d'acide sulfurique très inférieures à celles qui avaient provoqué l'emballement mais suffisantes pour que la réaction ait lieu. Cette concentration utilisée était de 120 cc d'acide sulfurique 2/1 (80 cc d'acide sulfurique concentré + 40 cc d'eau) pour 37g de chlorate de potassium. Les autres conditions expérimentales étaient les mêmes. La méthode est évidemment moins coûteuse mais nous avons obtenu des rendements plus faibles en bioxyde de chlore.

II. ACTION DE L'OZONE SUR LE MELANGE CHLORITE-CHLORATE:

Un premier laveur à plaque frittée (A) contient le mélange équimoléculaire de chlorite-chlorate tel qu'il est produit dans la première opération. L'ozone, produit par un appareil générateur, barbote dans le mélange et réagit avec le chlorite en produisant bioxyde de chlore et stromtiane qui réagissent à nouveau entr'eux etc...(cf.paragraphe I,p.24).

L'appareil producteur d'ozone est constitué par deux effluveurs en série fonctionnant sous forte tension (Modèle "Labo 42". Procédé Ozonair. Paris). Ces deux effluveurs sont identiques et peuvent produire de l'ozone indépendamment l'un de l'autre. Chacun est mis sous tension au moyen d'un transformateur; on peut donner à cette tension 4 valeurs différentes par l'intermédiaire d'un interrupteur. Les tensions seront appelées V_1, V_2, V_3, V_4 dans le sens des tensions croissantes. Pour produire l'ozone on peut alimenter l'appareil en air ou oxygène. Pour un débit constant, la concentration en ozone croît si l'on augmente la tension appliquée à l'effluveur.

Si nous fixons le débit à 1 l d'oxygène/mn, par exemple, la concentration en ozone prendra les valeurs suivantes:

	V_1	V_2	V_3	V_4
mg O_3 /l O_2	16,3	18,3	23,0	29,0
production horaire d' O_3 en mg	973	1100	1380	1740

Lorsque les deux effluveurs fonctionnent, il suffit d'additionner les valeurs correspondant à la tension sous laquelle fonctionne chaque effluveur (Si les deux effluveurs fonction-

ment, les interrupteurs étant placés respectivement sur les plots 3 et 4, nous noterons V_{3+4}).

Si nous gardons la tension constante mais faisons croître le débit de gaz à l'alimentation, la concentration en ozone dans le gaz diminue mais la production par unité de temps augmente. Si par exemple nous fixons un effluveur à la tension V_4 , nous avons

Débit cc/mn	200	400	1000
mg O_3 /l. O_2	70	53	29,1
production O_3 en mg/h	840	1275	1740

On peut donc faire croître la concentration en ozone de deux façons différentes, soit en augmentant la tension des effluveurs, soit en diminuant le débit gazeux à l'alimentation. Nous avons fait une étude systématique du rendement de l'opération en fonction de la concentration en ozone pour un débit constant. Pour cela nous avons fait varier la tension des effluveurs et nous avons établi toute une série de valeurs des rendements pour trois valeurs différentes du débit: 1 l/mn, 0,4 l/mn, 0,2 l/mn (pour l'air et pour l'oxygène).

Chaque essai a été fait sur environ 1 g du mélange chlorite-chlorate. Nous avons consigné nos résultats dans le tableau (5) et nous avons tracé les courbes correspondantes (fig.10).

Nous désignons le rendement par ρ , défini de la manière suivante:

$$\rho = \frac{\text{chlorate obtenu}}{\text{chlorate préexistant} + \text{chlorate provenant de l'oxydation totale du chlorite}}$$

L'examen du tableau et des courbes nous montrent qu'à débit

constant, mais assez élevé, le rendement croît avec la concentration en ozone. Cependant, l'écart enregistré est de moins

	V	OXYGENE		AIR	
		t mm	p	t mm	p
D = 1 l/mm	1	40	63,8	60	55,2
	2	40	65,9	60	56,1
	3	40	66,8	55	57,1
	4	25	68,2	55	59,5
	1 + 1	15	68,3	55	60,0
	4 + 1	10	70,8	45	61,4
	4 + 2	10	72,7	35	61,2
	4 + 3	10	71,6	38	
4 + 4	10	72,7	30	62,5	
D = 0,4 l/mm	1	50	75,0	75	65,1
	4	45	77,2	80	65,8
	1 + 1	45	73,95	75	65,8
	4 + 1	30	75,9	60	66,6
	4 + 2	30	77,2	60	66,6
	4 + 4	20	78	50	68,0
D = 0,2 l/mm	1	55	82		
	4	45	85,1	180	75,9
	4 + 1	35	82,8		
	444+ 4	25	84	85	76,9

Tableau 5.

en moins élevé au fur et à mesure que le débit diminue et s'an-
nule pour les très faibles débits. Ceci peut s'expliquer par
le fait que la concentration en ozone, pour une tension de l'ef-

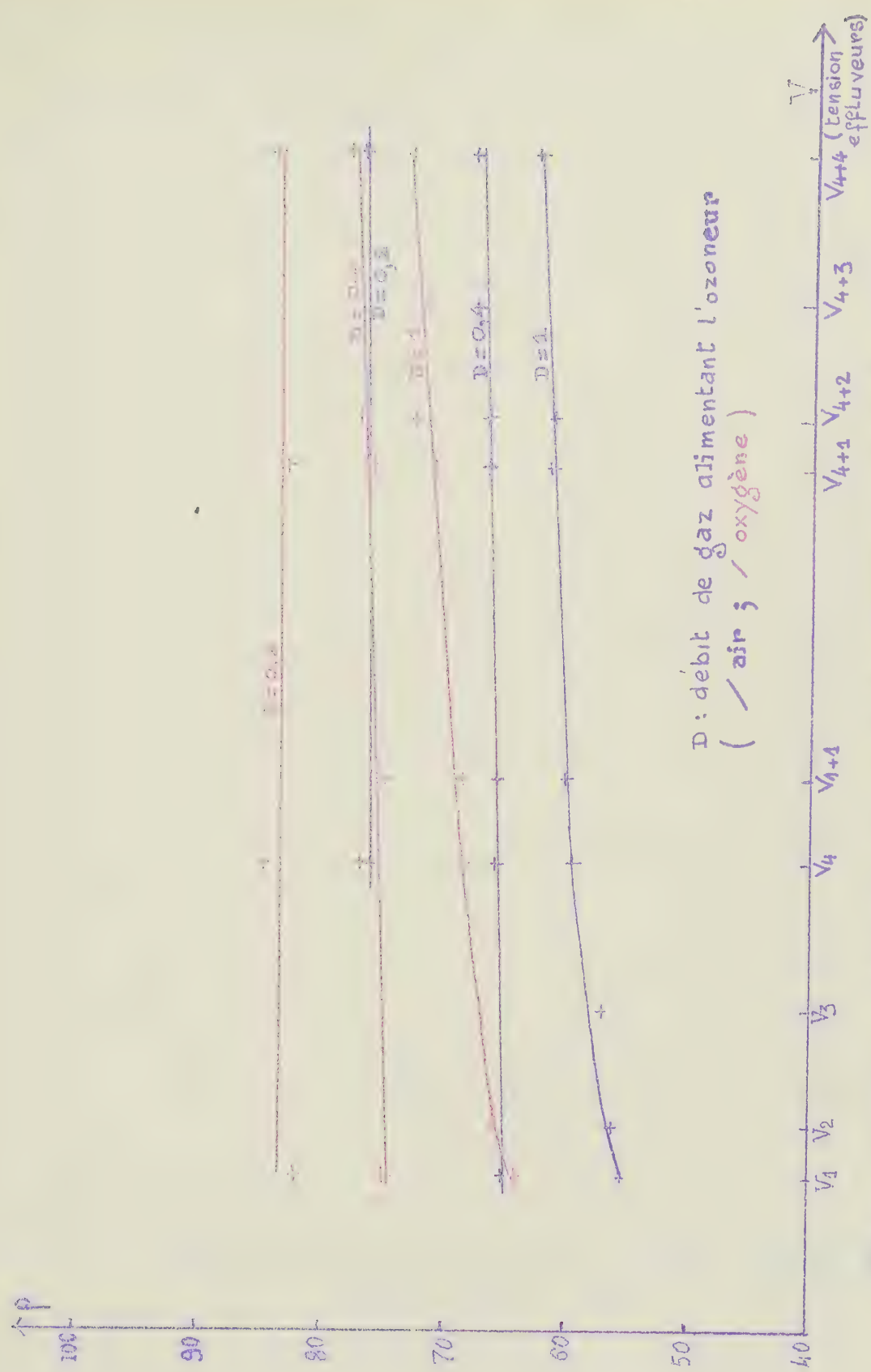


Fig 10- Rendement ρ en fonction de la concentration c en ozone
(c $\nearrow$ si $V \nearrow$ - c $\nearrow$ si $D \nearrow$)

Fluxeur constante, croît très rapidement lorsque le débit décroît, d'où l'influence peu marquée de la tension pour les faibles débits. Le rendement est bien meilleur dans ce dernier cas du fait du barbotage plus lent des gaz dans la solution, mais le temps de réaction devient alors très long (de 10 mn il passe à 3 heures). Il est évident aussi que l'oxygène donne un rendement bien meilleur que l'air où la concentration en ozone est cinq fois plus faible.

Le meilleur rendement que nous ayons obtenu est 85%, ce qui prouve que tout le bioxyde de chlore formé au contact de l'ozone ne réagit pas, mais est entraîné par l'air (ou l'oxygène) et l'ozone qui n'a pas réagi. C'est la raison pour laquelle nous plaçons deux autres laveurs (B) et (C) (à la suite du laveur A) contenant une suspension aqueuse de strontiane où, sous l'action combinée de l'ozone et du bioxyde de chlore, il se forme du chlorate. C'est cette dernière bouillie de strontiane contenant un peu de chlorate qu'on peut ensuite soumettre à l'action du bioxyde de chlore dans la première opération (cf. p.32).

Voici résumés dans le tableau (6)(p.41) les différents rendements que nous avons obtenu.

Nous posons:

t = temps en mn

D = débit en l/mn

P_t = rendement total en chlorate

$$= \frac{\text{chlorate obtenu dans A,B,C}}{\text{chlorate qu'on aurait dû obtenir si tout s'était transformé}}$$

P_A = rendement en chlorate du laveur A

P_{ClO_2} = rendement en bioxyde de chlore

$$= \frac{\text{bioxyde de chlore décomposé ayant reformé du chlorate}}{\text{bioxyde de chlore entrant dans la composition du chlorite décomposé par } O_3}$$

		V ₄ (I seul effluveur)							V ₄₊₄ (2 effluveurs en série)						
D	t	ρ_t	ρ_A	ρ_{ClO_2}	ρ_A	ρ_B	ρ_C	ρ_t	ρ_A	ρ_{ClO_2}	ρ_A	ρ_B	ρ_C		
L Oxygène	I	25	77,7	66	55	85	6,5	10	84,7	72,7	69,4	80,2	11,4	8,4	
	0,4	45	88,2	77,2	76	87,5	3,5	20	91,8	78	83,6	85,0	9,3	5,7	
	0,2	45	94,7	85,1	89	89,9	1,6	25	93,3	84	86,6	90,0	9,4	0,6	
AIB	I	55	71,3	61,1	43,5	85,7	7,3	30	74,4	65,2	48,4	87,6	6,3	6,1	
	0,4	80	81,3	67,6	62,6	83,1	7,1	50	82,8	68,0	63,6	81,7	8,3	10	
	0,2	180	88,9	75,9	77,6	85	3,5	85	90,1	76,9	80,2	85,5	10,8	3,7	

Tableau 6. Rendements en chlorate obtenus par
action de l'ozone sur le mélange chlorite-chlorate.

p_A, p_B, p_C = proportions respectives de chlorate dans les laveurs A,B,C.

Toutes ces mesures nous montrent que nous obtenons de très bons résultats pour des débits compris entre 0,4 et 0,2 l/mn (95% avec l'oxygène, 90% avec l'air). Les rendements ne sont guère améliorés lorsqu'on fait fonctionner les deux effluveurs en série. Industriellement, il semble qu'il serait suffisant d'utiliser l'air pour alimenter l'ozoneur. D'ailleurs pour augmenter les rendements il nous suffirait d'ajouter d'autres barboteurs en série ou d'adopter un dispositif de colonnes à garnissage.

Les essais que nous avons faits portaient sur Ig de mélange chlorite-chlorate. Nous avons ensuite opéré avec des solutions plus concentrées (10 fois plus) afin d'obtenir assez de chlorate pour la suite. Nous avons obtenu des rendements légèrement supérieurs aux précédents (jusqu'à 95,5%).

Le laveur (A) contient donc en fin d'opération du chlorate et un peu de strontiane. On filtre pour éliminer la strontiane et pouvoir la recycler par la suite. Quant au peu de strontiane dissoute on peut l'éliminer en faisant passer dans la liqueur un courant d'anhydride carbonique. La strontiane précipite à l'état de carbonate de strontium. On filtre, évapore la solution et on obtient le chlorate cristallisé sec. Il peut être largement acceptable comme chlorate technique. En effet nous avons effectué des dosages sur les différents échantillons obtenus et nous avons trouvé en moyenne un chlorate à 97-98% de pureté environ, le reste étant constitué par du chlorure.

Voici à titre d'exemple un de ces dosages:

prise d'essai: 0,8003g

Dosage du chlorate: 0,7817g corr. à 0,2178g de Cl et 0,2691g Sr

Dosage du chlorure: 0,0120g corr. à 0,0054g de Cl et 0,0066g Sr

total: 0,7937g 0,2232g de Cl et 0,2757g Sr

Dosage de chlore total: 0,2247g

Dosage de strontium total: 0,2731g

III. PURIFICATION FINALE DU CHLORATE:

Nous avons vu que le chlorate préparé contient un peu de chlorure. Pour le purifier nous avons pensé à laver le sel au moyen d'une solution saturée de chlorate de strontium. Pour le laver il suffit de l'agiter énergiquement et de le filtrer ensuite.

Nous avons purifié de cette manière du chlorate de strontium titrant jusqu'à 8% de chlorure.

Le chlorate que nous avons obtenu, traité de cette manière, ne donnait par la suite plus aucun louche au nitrate d'argent. La moyenne de plusieurs dosages, effectués sur cet échantillon, nous a donné une pureté de 99,8%.

IV. CONCLUSION:

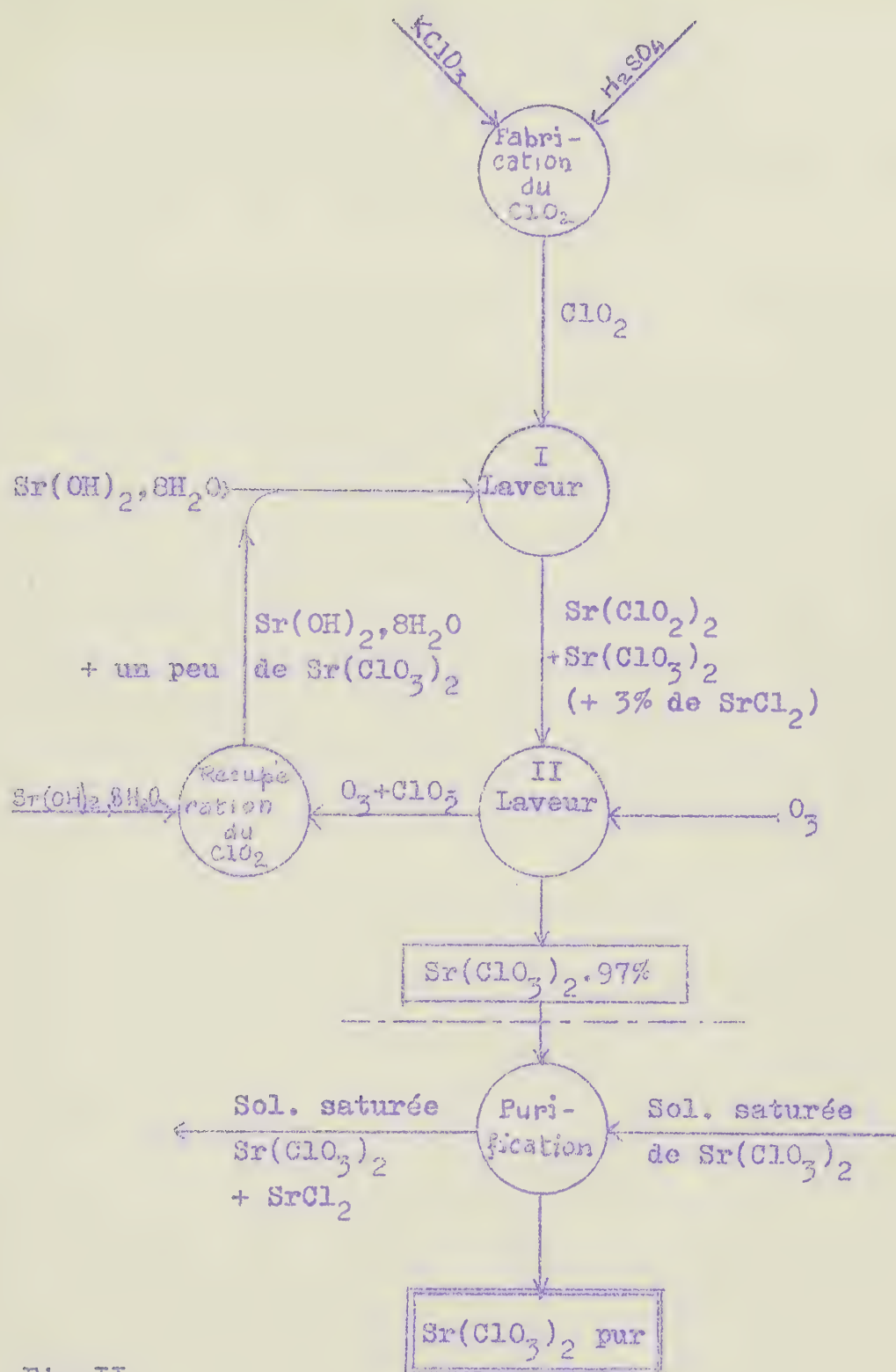
Nous avons ainsi obtenu par cette méthode un chlorate de strontium, qui, même sans purification finale, peut être utilisé en pyrotechnie.

Nous avons obtenu au laboratoire des rendements de l'ordre de 90% comptés à partir du bioxyde de chlore. Tenant compte du fait qu'industriellement on peut encore améliorer ces rendements et que le bioxyde de chlore est préparé avec des ren-

dements de l'ordre de 90 - 95 % à partir de chlorate de potassium, nous pensons que l'on pourrait fabriquer du chlorate de strontium avec des rendements de 85% à partir du chlorate de potassium.

La méthode peut évidemment être étendue à la fabrication de n'importe quel chlorate alcalino-terreux.

Pour terminer nous donnons page 45 un schéma d'installation industrielle tel qu'il pourrait être envisagé.



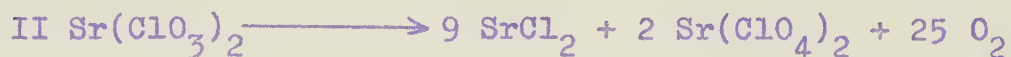
-Fig.II.-

TROISIEME PARTIE

DECOMPOSITION THERMIQUE DU CHLORATE DE STRONTIUM

Dans cette troisième partie nous avons étudié la décomposition thermique du chlorate de strontium. Nous divisons cette étude en deux paragraphes. Dans le premier, nous traitons la décomposition thermique sous vide et dans le deuxième, sous pression atmosphérique.

Les études antérieures que nous avons trouvées dans la littérature portent seulement sur la décomposition thermique du chlorate de strontium sous pression atmosphérique. Elles ont été faites par POTILITZIN (8) en 1889. D'après lui la réaction de décomposition, qu'il a étudiée plus particulièrement à 368°C, a lieu suivant l'équation:



I. DECOMPOSITION THERMIQUE DU CHLORATE DE STRONTIUM SOUS VIDE

I) Dispositif expérimental:

a) Four électrique et régulation:(fig. I2).

Le four électrique que nous avons construit est un four cylindrique à enroulement de nichrome. Traversé par un courant de 1,3 ampères sous 80 volts, il peut facilement atteindre la température de 450°C . Il mesure 25 cm de long pour un diamètre extérieur de 16 cm. Il peut se mouvoir suivant son axe horizontal pour venir se placer de façon à former manchon, pendant le chauffage, autour d'un tube laboratoire cylindrique A contenant la nacelle et le produit à décomposer. Ce tube cy-

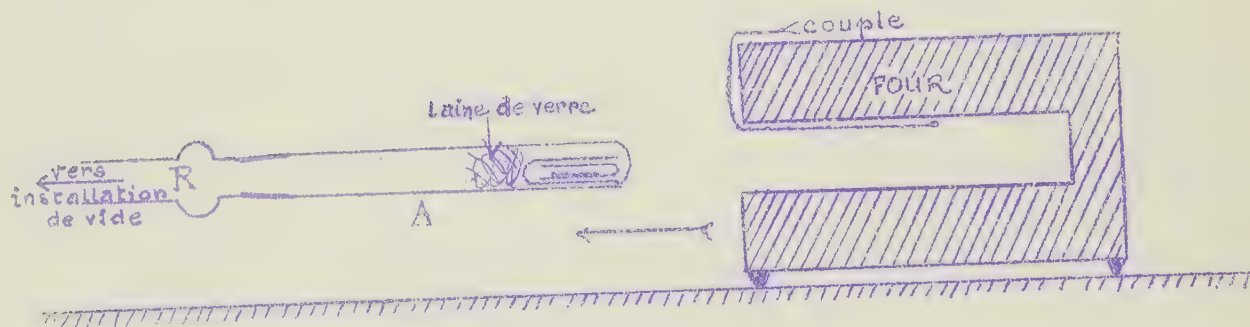


Figure I2.

lindrique A, en pyrex, (diamètre = 2 cm; longueur = 23 cm), horizontal, est fermé à une extrémité et se raccorde, par l'autre extrémité, au moyen d'un rodage R, à l'appareil à vide entiè-

rement fixe. Le four est muni d'un régulateur de température dont le montage très classique (25) est basé sur la dilatation de l'air.

La température est mesurée au moyen d'un couple en nichrome dont la soudure chaude est placée au centre du four au niveau de la substance à décomposer. Il est relié à un millivoltmètre (Chauvin et Arnoux) étalonné.

b) Appareils à vide:

Le montage est réalisé entièrement en verre Pyrex sans aucun raccord en caoutchouc. Il s'inspire du montage indiqué par REMY-GENNETÉ (26). Le vide est obtenu au moyen d'une pompe Dunoyer à vapeur de mercure; cette dernière donne une pression inférieure à 1/100 de mm de mercure. Le vide préliminaire est fait avec une pompe à huile Cenco. Une pompe de Sprengel est adjointe au montage et a l'avantage de montrer immédiatement s'il y a un dégagement gazeux et de permettre de recueillir le gaz sur une cuve à mercure pour en connaître le volume et l'analyser.

2) Mode opératoire:

Nous opérons avec du chlorate de strontium finement broyé et séché à l'étuve. Chaque prise d'essai (de 0,5g environ) est pesée exactement avant d'être introduite dans le tube laboratoire A.

(Pour éviter les projections dans le tube lors de la décomposition du produit, nous avons placé le chlorate de strontium à l'intérieur d'un petit tube de verre, lui-même tourné en sens inverse dans un autre tube d'un diamètre supérieur, comme l'indique la figure (I2). Nous introduisons ensuite un petit tampon de laine de verre pour bloquer l'échantillon

dans le fond).

Puis nous établissons le vide et mettons en place le four électrique. Un système de repères permet de placer le four électrique d'une façon toujours identique par rapport au tube laboratoire.

Pour éviter les pertes de chaleur nous calorifugeons l'entrée du four par des feuilles d'amiante convenablement placées.

Enfin nous établissons le courant dans le circuit de chauffage. Pour chaque série d'essais à une température donnée, nous avons réglé l'alimentation en courant du four électrique de façon à atteindre cette température dans le même temps, soit 45 mn. C'est à partir de ce moment que nous avons mesuré le temps de décomposition.

L'essai une fois terminé, le résidu de la décomposition est pesé, puis mis en solution aqueuse dans une fiole jaugée de 250 cc. (Nous pesons directement le résidu dans le tube laboratoire, préalablement bouché car il faut bien éviter tout contact avec l'air. En effet, le chlorure de strontium formé, très hygroscopique, s'hydraterait rapidement et la pesée serait fausse).

3) Résultats expérimentaux:

Nous avons étudié la décomposition à plusieurs températures et, pour une température donnée, nous avons fait plusieurs essais à des intervalles de temps de plus en plus longs.

Les dosages ont mis en évidence la nature et les proportions respectives des produits de décomposition.

Le gaz recueilli, après mesure de son volume, est entièrement absorbé par l'hydrosulfite, c'est donc uniquement de l'oxygène qui se dégage. Les pesées, avant et après décompo-

sation, permettant de vérifier la concordance entre la perte de poids observée et le poids de gaz recueilli.

Sur une partie de la solution contenant le résidu de la décomposition, on dose le chlorure formé gravimétriquement par le nitrate d'argent. (Pour les petites quantités de chlorure, on peut effectuer un deuxième dosage volumétriquement avec une solution titrée de nitrate d'argent N/10). Sur une deuxième partie de la solution, on dose le chlorate par man- ganimétrie(p.4).

Nous avons étudié la décomposition aux températures de 343, 356, 370, 383, et 397°C.

Les résultats expérimentaux sont inscrits dans les tableaux suivants (tableaux 7 et 7 bis, p.51 et 52). Nous avons tracé sur un même graphique (fig. 13) les courbes donnant le pourcentage d'oxygène recueilli en fonction du temps. Pendant la période initiale de chauffe, qui s'écoule pour atteindre la température voulue, il se dégage un peu d'oxygène, d'autant plus que la température recherchée est plus élevée, ce qui explique que les courbes ne passent pas par l'origine.

Nous sommes arrivé aux conclusions suivantes:

Le chlorate commence à se décomposer à partir de 285°C mais très lentement et sans fondre.

Jusqu'à 350°C la décomposition est très lente (14,3% de l'oxygène total contenu dans le chlorate au bout de 11 heures à 343°C).

De 350 à 400°C, elle devient de plus en plus rapide et, aux environs de 400°C, elle est très rapide mais s'achève avant la fusion du produit.

Il faut chauffer aux environs de 410°C pour que le chlorate commence à fondre en se décomposant.

Contrairement à ce qui se passe sous pression atmosphéri-

θ	t	m	masse O_2 re- cueilli	% O_2 dégagé	masse $SrCl_2$ formé	masse $Sr(ClO_3)_2$ non déc.	Total $(3)+(5)+(6)$	Bilan Oxygène		
								O_2 dans $Sr(ClO_3)_2$ non déc.	Total O_2 trouvé (3)+(8)	O_2 compris dans m
343°C	2.00	0,5142	0,0073	3,8	0,0187	0,4834	0,5094	0,1823	0,1896	0,1939
	3.00	0,4730	0,0096	5,4	0,0187	0,4425	0,4708	0,1669	0,1765	0,1784
	7.30	0,5216	0,0176	8,9	0,0305	0,4726	0,5207	0,1782	0,1958	0,1967
	11.00	0,4944	0,0267	14,3	0,0366	0,4376	0,5009	0,1650	0,1917	0,1865
356°C	1.00	0,5060	0,0104	5,4	0,0158	0,4757	0,5019	0,1794	0,1898	0,1916
	2.00	0,5080	0,0251	13,15	0,0465	0,4304	0,5020	0,1623	0,1874	0,1908
	3.00	0,4853	0,0463	25,3	0,0786	0,3556	0,4805	0,1342	0,1805	0,1830
	4.00	0,5015	0,0589	31,1	0,0961	0,3492	0,5042	0,1317	0,1906	0,1891
	5.00	0,5092	0,0716	37,3	0,1221	0,3149	0,5086	0,1188	0,1904	0,1920
	7.00	0,4990	0,0934	49,6	0,1511	0,2513	0,4958	0,0947	0,1881	0,1882
	10.00	0,5049	0,1072	56,3	0,1772	0,2189	0,5033	0,0826	0,1898	0,1904
	19.00	0,4935	0,1260	67,7	0,2075	0,1522	0,4857	0,0574	0,1834	0,1861
	48.00	0,5042	0,1566	80,5	0,2591	0,0853	0,5010	0,0321	0,1887	0,1902

Tableau 7: Décomposition du chlorate de strontium sous vide (343 et 356°C).

Notations: θ : température en °C.

m: prise d'essai initiale de chlorate en g.

Les masses sont exprimées en g.

θ	t	m	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	Bilan Oxygène			(10)
										O ₂ dans Sr(ClO ₃) ₂ non déc	Total O ₂ trouvé (3)+(8)	O ₂ compris dans m	
370	0.30	0,5132	masse O ₂ re- cueilli	% O ₂ dégage	masse SrCl ₂ formé	masse Sr(ClO ₃) ₂ non déc	Total (3)+(5)+(6)	O ₂ dans Sr(ClO ₃) ₂ non déc	Total O ₂ trouvé (3)+(8)	O ₂ compris dans m			
	1.00	0,5086	0,0102	5,3	0,0195	0,4767	0,5064	0,1798	0,1900	0,1935			
	1.30	0,4922	0,0260	13,6	0,0488	0,4342	0,5090	0,1638	0,1898	0,1918			
	2.00	0,4995	0,0499	26,9	0,0775	0,3627	0,4901	0,1368	0,1867	0,1856			
	2.30	0,4973	0,0684	36,3	0,1134	0,3200	0,5018	0,1207	0,1891	0,1884			
	3.00	0,5083	0,0872	46,5	0,1464	0,2622	0,4958	0,0989	0,1861	0,1876			
	4.00	0,5009	0,1037	54,1	0,1733	0,2291	0,5061	0,0864	0,1901	0,1917			
	5.30	0,5003	0,1229	65,1	0,2038	0,1734	0,5001	0,0654	0,1883	0,1889			
	18.00	0,4941	0,1384	73,4	0,2289	0,1366	0,5039	0,0515	0,1899	0,1887			
	31.00	0,5030	0,1610	86,4	0,2636	0,0728	0,4974	0,0274	0,1884	0,1863			
383	1.00	0,4950	0,1774	93,5	0,2855	0,0394	0,5023	0,0149	0,1923	0,1897			
	2.00		0,1377	73,8									
	5.00		0,1541	82,5									
	8.00	0,4920	0,1644	88,1	0,2838	0,0381	0,4928	0,0144	0,1853	0,1867			
397	17.00		0,1709	91,6	0,2977	0,0112	0,4903	0,0042	0,1856	0,1856			
			0,1814	97,7									
	1.00	0,5061	0,1531	80,2									
	2.45		0,1667	87,3									
	5.45		0,1806	94,6	0,2975	0,0269	0,5050	0,0101	0,1907	0,1909			

Tableau 7bis. Décomposition du chlorate de strontium sous vide.

(Notations: cf. p. précédente).

que (comme nous le verrons plus loin), à aucun moment il ne se forme de perchlorate, mais uniquement du chlorure de strontium et de l'oxygène.

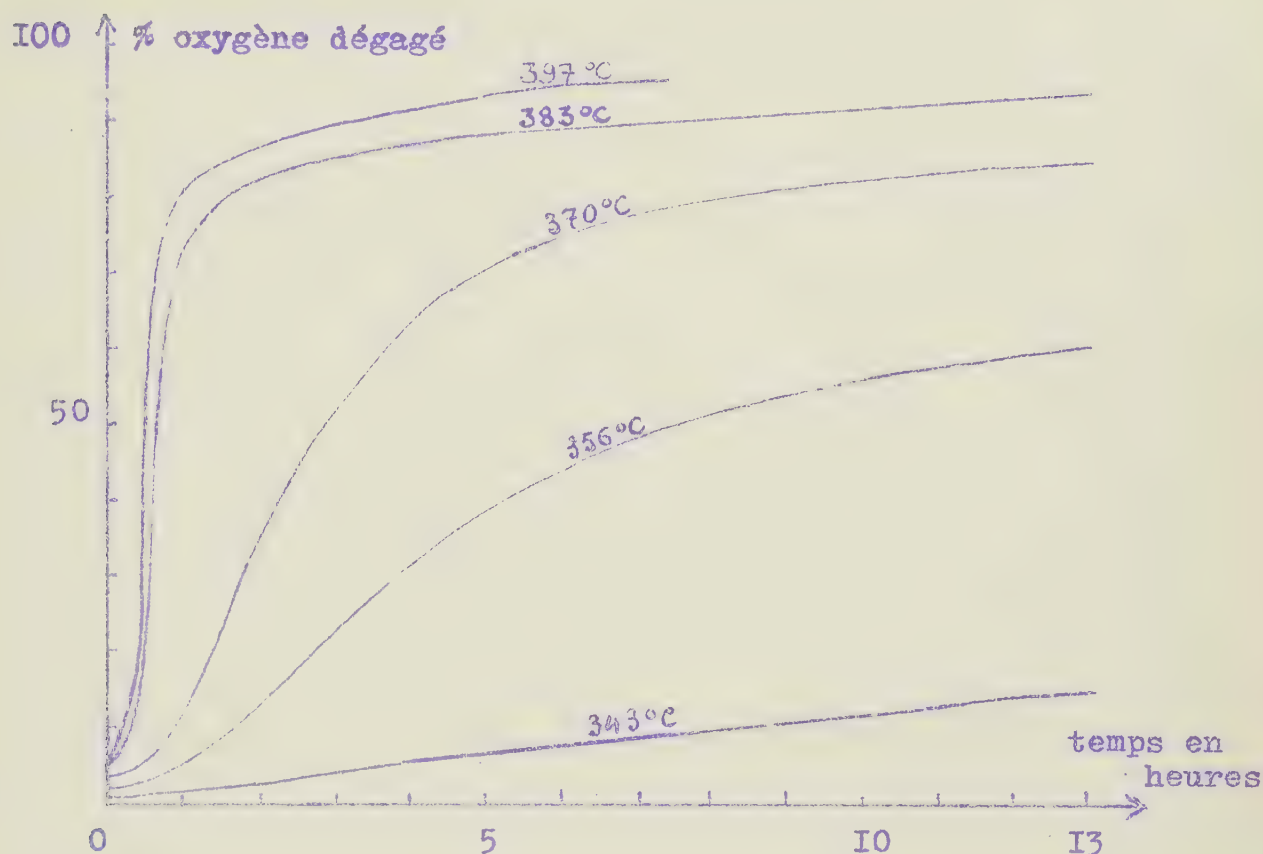


Fig.13. Décomposition thermique du chlorate de strontium sous vide.

En effet, après avoir dosé chlorure, chlorate et oxygène, nous retrouvons, aux erreurs expérimentales près, la masse initiale de chlorate (colonne 7).

De plus, la somme des masses de l'oxygène dégagé (colonne 3) et de l'oxygène contenu dans le chlorate de strontium non décomposé (colonne 8), que nous avons inscrite sur les tableaux à la colonne 9, correspond bien, dans les limites de

l'erreur expérimentale, à l'oxygène que contenait la prise initiale de chlorate de strontium (colonne IO).

La réaction est donc très simple et peut s'écrire:



II. DECOMPOSITION THERMIQUE

DU CHLORATE DE STRONTIUM SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE

I) Dispositif expérimental:

Le dispositif expérimental adopté est le même que précédemment, mais le tube laboratoire (A) (fig.I2, p. 47), au lieu d'être relié à l'installation à vide, est en communication avec la pression atmosphérique.

Une seule modification a été apportée dans le four électrique. Nous avons remplacé le régulateur de température des essais précédents par un régulateur automatique (type Cambridge Regulator) d'une précision de contrôle de 0,1% et d'un emploi plus commode.

2) Mode opératoire:

Il est le même que pour la pyrolyse sous vide (cf.p.48).

3) Résultats expérimentaux:

Nous avons de la même façon étudié la décomposition à plusieurs températures et, pour une température donnée, nous avons fait plusieurs essais à des intervalles de temps de plus en plus longs. Nous avons dosé le chlorure formé et le chlorate non décomposé comme il est indiqué p.50.

Nous avons en plus dosé l'élément chlore contenu dans le chlorate et le chlorure (cf.p.30).

En additionnant la perte de poids subie pendant la décomposition, la masse de chlorure formé et de chlorate non décom-

posé, on ne retrouve pas la masse initiale de chlorate. Il y a donc formation d'un autre corps et nous avons calculé par différence que cet autre produit était du perchlorate.

Voici un exemple de dosage d'un essai pour illustrer la méthode que nous avons utilisée:

- a) prise initiale de chlorate: $m = 0,5032 \text{ g}$
- b) perte de poids due à la décomposition: $m = 0,1176 \text{ g d'O}_2$
- c) dosage de chlorate: $a = 0,1387 \text{ g}$
- d) dosage du chlorure: $b = 0,2050 \text{ g}$
- e) dosage de chlore au chlorure et du chlorate: $c = 0,1295 \text{ g de Cl}$

De ces résultats, on déduit les calculs suivants:

Il reste donc $0,1387 \text{ g}$ de chlorate non décomposé qui contiennent $0,0386 \text{ g}$ de chlore.

On déduit que $0,3645 \text{ g}$ de chlorate se sont décomposés, libérant $0,1375 \text{ g}$ d'oxygène.

Il s'est formé $0,2050 \text{ g}$ de chlorure qui contiennent $0,0917 \text{ g}$ de chlore.

Initialement il y avait $0,5032 \text{ g}$ de chlorate qui contenaient $0,1402 \text{ g}$ de chlore. Or le dosage direct du chlore contenu dans le chlorure formé et le chlorate non décomposé nous donne $c = 0,1295 \text{ g}$ de chlore.

D'autre part, si nous additionnons les masses d'élément chlore contenu dans le chlorate non décomposé et le chlorure formé, calculées ci-dessus à partir du dosage direct du chlorure et du chlorate, nous avons:

$$c' = 0,0917 + 0,0386 = 0,1303 \text{ g de chlore}$$

Il manque donc: $0,1402 - \frac{0,1295 + 0,1303}{2} = 0,0103 \text{ g}$ de chlore qui ont formé du perchlorate.

Si on calcule la masse de perchlorate formé à partir de

0,0103 g de chlore, on obtient: 0,0416 g de perchlorate.

On peut contrôler à nouveau le résultat en étudiant le bilan oxygène de la décomposition. En effet, 0,0416 g de perchlorate contiennent 0,0184 g d'oxygène. Or il n'y a pas non plus concordance entre la perte de poids observée (correspondant au dégagement d'oxygène) et l'oxygène libéré par la fraction de chlorate décomposé. Et la différence:

$0,1375 - 0,1176 = 0,0199$ g correspond bien, aux erreurs d'expérience près, à la quantité d'oxygène nécessaire pour former le perchlorate.

Nous avons finalement les résultats suivants:

chlorate non décomposé:	0,1387	27,6%
chlorure formé:	0,2050	40,7%
perchlorate formé:	0,0416	8,3%
oxygène dégagé:	0,1176	23,4%
	<u>0,5029</u>	<u>100,0%</u>

Nous avons mis en évidence, qualitativement, la présence de perchlorate.

a) En effet, si nous ajoutons à une solution aqueuse d'un perchlorate soluble un sel de potassium, il y a formation de perchlorate de potassium insoluble (Il faut opérer avec le minimum d'eau car le perchlorate de potassium est légèrement soluble).



Or, en ajoutant une solution aqueuse de chlorure de potassium à la solution aqueuse du résidu de la décomposition, nous avons effectivement obtenu un précipité.

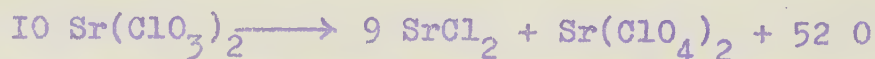
b) De plus, le bleu de méthylène donne avec ClO_4^- un composé peu soluble violet (27). Nous avons opéré avec une solu-

tion à 0,3% de bleu de méthylène et 40% de sulfate de zinc sur le précipité obtenu ci-dessus (ClO_4K) afin d'éviter la précipitation gênante du sulfate de strontium. Nous avons obtenu un précipité violet, ce qui confirme bien que nous avons affaire à du perchlorate de potassium. Il faut comparer avec des essais témoins.

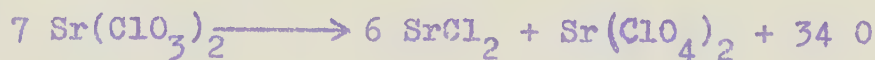
Nous avons étudié la décomposition aux températures de 370 et 400°C et nous avons rassemblé nos résultats dans les tableaux suivants (tableau 8. p.59).

Au-dessous de 370°C, la décomposition est très lente et, aux températures supérieures à 400°C, la décomposition est très rapide (à 400°C la presque totalité du chlorate est décomposée en 5 heures).

A 370°C, la décomposition peut être représentée globalement (d'après la moyenne relative de nos essais) par le schéma suivant:



A 400°C, il y a toujours formation de perchlorate, mais cette quantité passe par un maximum et, au stade final de la décomposition, il ne reste que du chlorure et de l'oxygène. Malgré tout, la quantité maximum de perchlorate formé est plus importante que dans la décomposition à 370°C. En effet, dans ce dernier cas, la décomposition peut être schématisée par la réaction:



θ	t	0.00	1.00	1.30	2.30	4.00	6.00	9.00	14.00	18.00	28.00
375°C	Sr(ClO ₃) ₂ non déc.	95,4	90,9	85,5	82,6	76,7	72,36	56,9	50,39	45,76	27,6
	SrCl ₂ formé	2,7	5,0	7,96	9,47	13,1	15,8	23,8	27,83	29,9	40,7
	Sr(ClO ₄) ₂ formé	/	/	1,85	2,01	2,58	2,81	5,34	5,40	6,14	8,27
	O ₂ libéré	1,2	3,4	4,61	5,66	7,63	9,14	13,8	16,3	17,7	23,4
θ	t	0.00	0.15	0.30	1.00	1.30	3.00	5.00	8.00	45.00	63.00
400°C	Sr(ClO ₃) ₂ non déc.	94,56	79,22	38,94	29,2	17,01	5,8	3,51	0,87	0	0
	SrCl ₂ formé	2,85	10,41	31,5	38,0	44,6	50,13	51,36	55,65	59,60	61,5
	Sr(ClO ₄) ₂ formé	/	4,55	12,71	11,05	12,88	14,92	15,72	12,00	4,85	0
	O ₂ libéré	2,05	5,71	17,35	21,75	25,56	28,87	29,38	32,02	35,55	38,5

Tableau 8. Décomposition thermique du chlorate de strontium sous
pression atmosphérique.

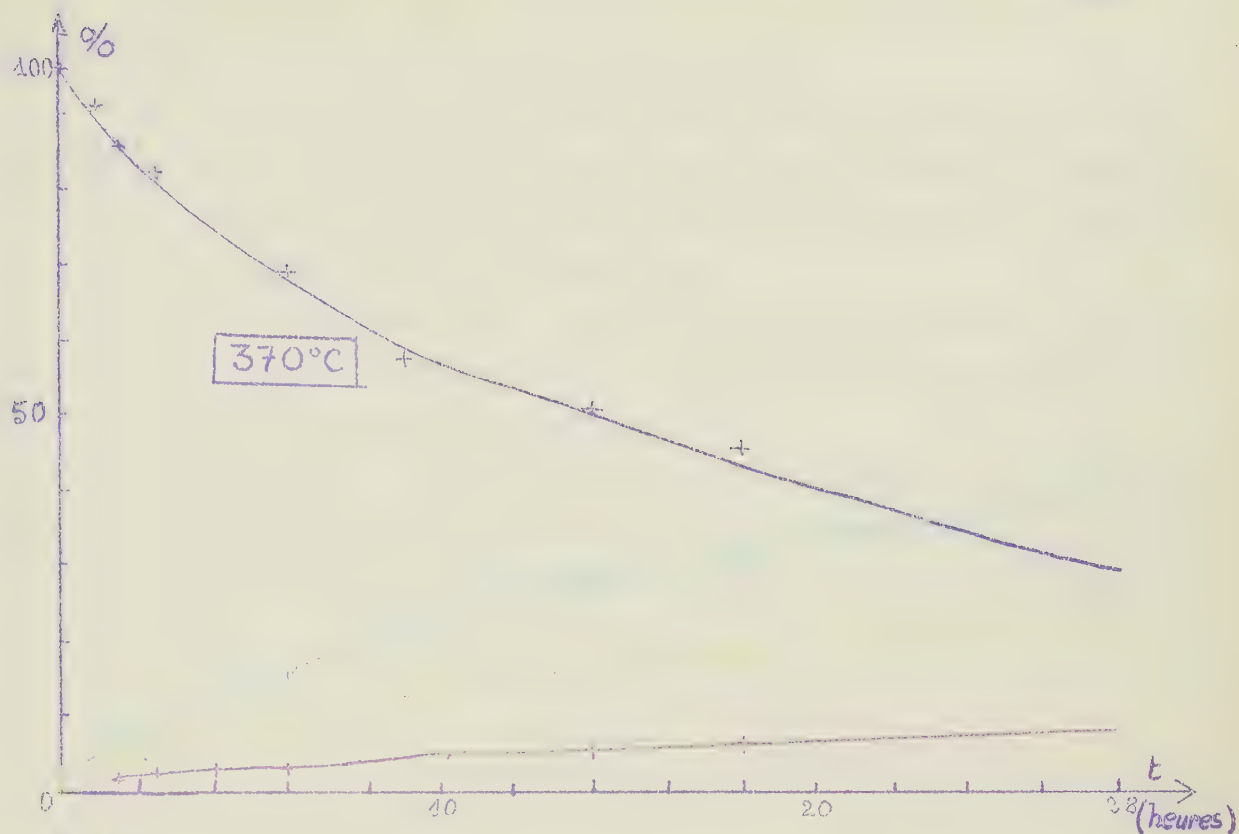
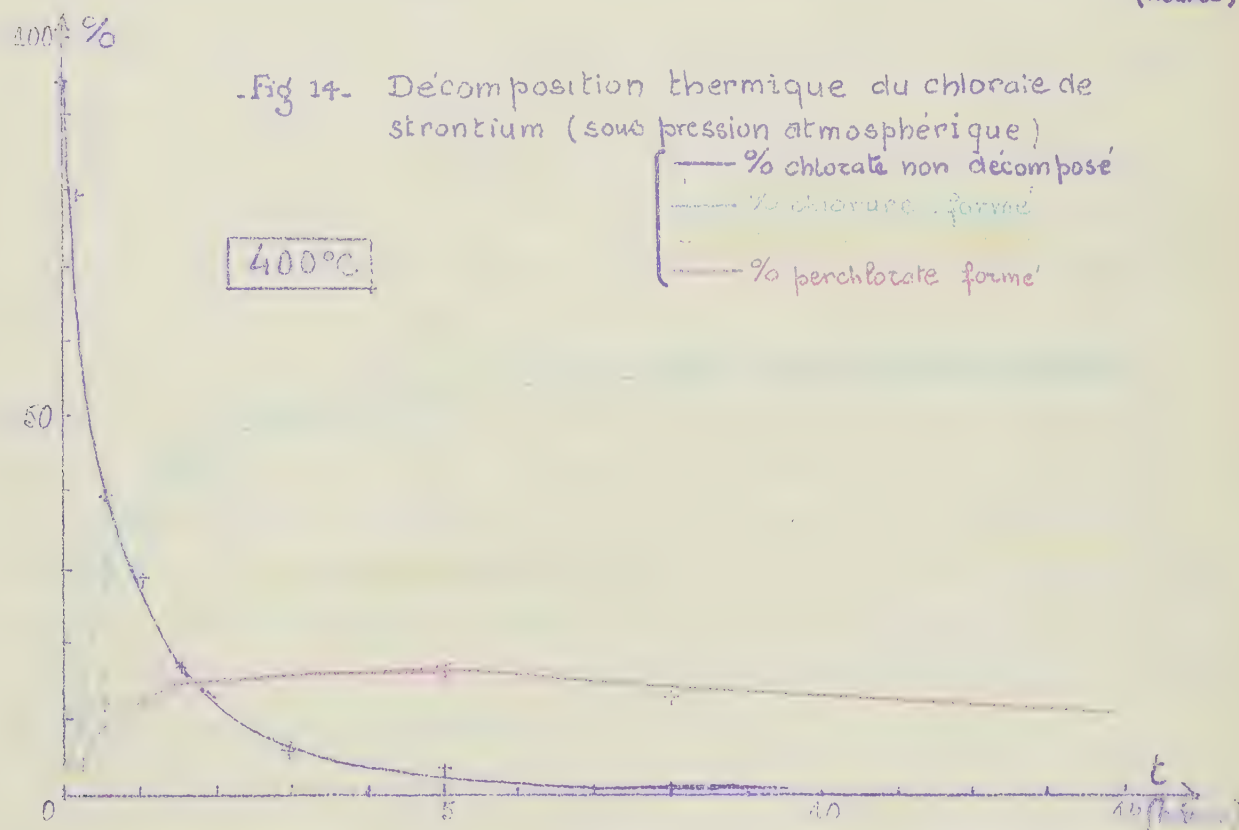


Fig 14. Décomposition thermique du chlorate de strontium (sous pression atmosphérique)

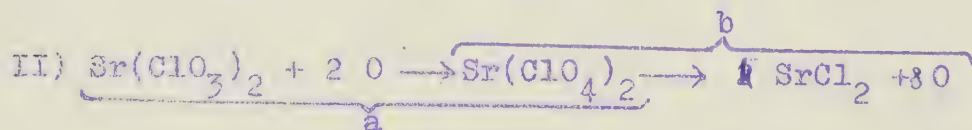


CONCLUSION:

Si l'on compare la pyrolyse sous vide et sous pression atmosphérique, on s'aperçoit que la grande différence entre les deux est la formation de perchlorate dans le cas de la décomposition sous pression atmosphérique.

Mais, même dans ce cas, nous avons vu qu'à 400°C le perchlorate se décompose et la réaction finale globale est la même que pour la pyrolyse sous vide.

On a donc tout lieu de penser que la décomposition est de type complexe, comportant deux réactions parallèles, la deuxième se divisant elle-même en deux réactions consécutives:



Sous vide, seule la réaction I a lieu car l'oxygène est entraîné au fur et à mesure de sa formation.

Sous pression atmosphérique, l'oxygène libéré par la décomposition du chlorate oxyde une partie de ce dernier en perchlorate (R II a), ce dernier pouvant à son tour se décomposer en chlorure et oxygène (R II b).

Grâce à ce schéma il est possible d'interpréter le maximum du taux de perchlorate formé à 400°C; celui-ci, en effet, est un intermédiaire qui se forme par le jeu de la réaction II a (importante au début) et qui se détruit par suite de la réaction II b (importante à la fin). D'ailleurs le maximum de perchlorate se situe au moment où il n'y a pratiquement plus de chlorate: la réaction II a ne peut plus avoir lieu et seule la réaction II b se poursuit.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DE LA FLOTTATION

DU CHLORATE ET DU CHLORURE DE STRONTIUM

Cette étude complète les travaux exécutés dans ce laboratoire sur la flottation des chlorates et chlorures alcalins et alcalino-terreux. Après LORAIN (1) et FAUGERAS (2), qui ont surtout étudié le comportement des sels alcalins, DURAND (3) s'est intéressé spécialement à la flottation du chlorate de baryum et à la séparation des binaires chlorate de baryum-chlorure de baryum et chlorate de baryum-chlorate de sodium.

Nous nous proposons de faire une étude analogue mais avec le chlorate de strontium. Après avoir étudié la flottation du chlorate de strontium seul et du chlorure de strontium seul, nous essaierons de séparer par flottation le mélange binaire chlorate de strontium - chlorure de strontium (mélange qui, rappelons le, est pratiquement très difficile à séparer par d'autres méthodes)(cf.p.20).

I. RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS FONDAMENTALES SUR LA FLOTTATION DES SELS SOLUBLES:

Les sels préalablement broyés en fines particules sont mis en suspension dans leur solution saturée, sous forme d'une pulpe dans laquelle on injecte de l'air divisé en petites bulles. Les particules les moins mouillables par l'eau, donc les plus hydrophobes, s'accrochent à ces bulles et sont en-

traînées par elles à la surface du liquide, tandis que les autres, au contraire, ayant plus d'affinité pour l'eau, restent dans la pulpe.

La flottation des minéraux et sels solubles fait donc appel aux phénomènes de tension superficielle et de mouillabilité.

Pour qu'un corps puisse être flotté, il faut que son aptitude à être mouillé soit faible. La surface des grains du sel doit être hydrophobe (c'est-à-dire que la tension interfaciale entre le minéral et l'eau doit être grande) et aérophile (c'est-à-dire que la tension interfaciale entre le minéral et l'air doit être petite).

On ne peut mesurer directement la tension interfaciale solide - eau et air - solide, mais, d'après la théorie de YOUNG, la valeur de l'angle de contact θ (fig.I5) constitue une mesure de l'aptitude du corps à être mouillé. Plus cette valeur est élevée plus le corps est hydrophobe. Cet angle de contact domine donc toute la question de la flottation et les différents réactifs employés sont précisément destinés à le modifier: les collecteurs et les activants l'augmentent et les

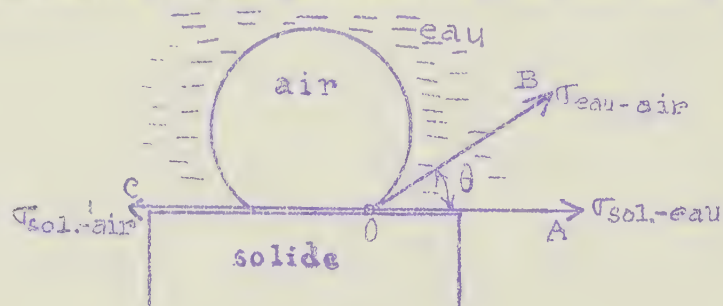


Fig.I5. L'équilibre d'après YOUNG.

dépresseurs le diminuent.

I) Mesure de l'angle de contact:

Il s'ensuit que, pour se rendre compte de la possibilité d'une bonne flottation, la première méthode qui vient à l'esprit consiste à mesurer cet angle de contact. Il y a plusieurs procédés. Citons celui de SULMAN (28) ou méthode de la goutte liquide, et surtout celui de TAGGART, WARK et COX (29), dit de la bulle d'air prisonnière. Ces procédés sont intéressants mais assez délicats.

2) Mesure de la mouillabilité ou de la vitesse de mouillage:

Nous avons dit que les particules les moins mouillables sont celles qui flottent le mieux. Donc la vitesse de mouillage d'un sel par sa solution saturée mesure en quelque sorte son aptitude à la flottation.

Il suffit de faire cette mesure avec la solution saturée de ce sel, d'abord pur, puis en présence de réactifs de flottation.

Le rapport des vitesses de mouillage du sel pur et du sel additionné d'un réactif de flottation nous donne une mesure de la flottabilité de ce sel par le réactif. C'est ENSLIN (30) qui, le premier, a préconisé cette méthode et GUYER (31) l'a vérifiée expérimentalement par de nombreux essais dans le cas des sels solubles.

C'est la méthode que nous avons adoptée pour déterminer les réactifs de flottation susceptibles d'être employés. Ce procédé a, en outre, le très grand avantage de n'utiliser que très peu de substance; si, en effet, pour cette détermination, nous avions dû effectuer une série d'essais de flottation, nous aurions consommé une très grande quantité de sel par sui-

te de la très grande solubilité du chlorate de strontium.

Nous étudierons tout d'abord les différentes vitesses de mouillage du chlorate de strontium et du chlorure de strontium. Puis nous aborderons le problème de la séparation du mélange binaire chlorate de strontium-chlorure de strontium.

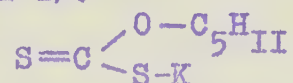
II. MESURE DES VITESSES DE MOUILLAGE:

Nous avons mesuré la vitesse de mouillage du chlorate de strontium et du chlorure de strontium seuls, puis en présence de collecteurs.

I) Les collecteurs:

On distingue généralement 7 types de collecteurs. Nous avons utilisé un collecteur de chaque type. En voici la liste ci-dessous:

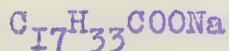
1. Xanthates: Nous avons choisi l'amyloxanthate de potassium en solution aqueuse à 1%.



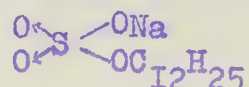
2. Acides gras: Acide oléique, solution alcoolique à 5%.



3. Sels d'acides gras: Oléate de sodium, solution aqueuse à 5%.



4. Alkylsulfates: Lauryl sulfate de sodium, solution aqueuse à 5%. (nom commercial: Stannopon).



5. Alkylarylsulfonates: Dodécylbenzène sulfonate de sodium (nom commercial: Marvepon D.B.), solution aqueuse à 5%.



6. Sels d'amines: Nous avons utilisé l'Armac H.T.D., en solution aqueuse à 1%, qui est un mélange d'acétate d'amines en C_{16} et C_{18} .

7. Sels d'ammonium quaternaire (seul réactif cationique): Nous avons utilisé l'Arquad C., en solution aqueuse à 1%, qui est un mélange de chlorures d'aryl triméthyl ammonium.



Dans tous nos essais la proportion de collecteur utilisé est de 1000g/Tonne de sel traité.

2) Appareil:

Pour effectuer nos mesures de vitesse de mouillage, nous avons utilisé l'appareil d'ENSLIN* (27) dont nous donnons ici une description sommaire (Fig.I6).

L'appareil comprend essentiellement un creuset en verre fritté T qui, par l'intermédiaire d'un tube R et d'un robinet à 3 voies D, est relié à une pipette jaugée P, graduée de 0 à 3 cc, qui doit être parfaitement horizontale et au même niveau

(*) L'appareil d'ENSLIN que nous avons utilisé nous a été fourni, fort aimablement, par le laboratoire de M. le Professeur A.GUYER (Ecole Polytechnique Fédérale, Zürich). Nous le remercions ici tout particulièrement de cette attention.

que la plaque frittée T.



Fig.16. Appareil d'Enslin pour la mesure des vitesses de mouillage.

A l'aide du réservoir B on remplit, avec la solution saturée du sel à essayer, la pipette F et le tube R de telle façon qu'il y ait une colonne continue de liquide depuis l'extrémité de la pipette jusqu'à la partie inférieure de la plaque filtrante. On place alors la substance (préparée comme il est indiqué plus bas) dans le creuset T et celle-ci aspire le liquide par capillarité. On lit à chaque instant sur la pipette graduée le volume de liquide absorbé.

(L'entonnoir S permet d'introduire dans le creuset le même volume de substance, avec le même tassement et la même répartition).

3) Préparation des solutions saturées:

Les solutions saturées ont été préparées dans une cuve en verre permettant d'obtenir 3 litres de solution saturée. Par suite de la très grande solubilité des sels $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ et NaClO_3 , il est assez difficile d'obtenir la saturation; nous l'avons terminée au sein même de la machine à flottation qui fournit un moyen simple d'agitation énergique.

4) Préparation des échantillons:

On sait l'importance en flottation du calibrage des grains. Pour une mesure des vitesses de mouillage d'un sel destiné à être flotté, il faut donc opérer avec le sel broyé et calibré, prêt à être flotté. MORAIN (1) a fait une étude systématique de l'influence du diamètre des grains sur le rendement d'une flottation. Il existe, pour chaque catégorie de sel, un diamètre optimum assurant le meilleur rendement. Le diamètre moyen se situe vers 0,25 mm. C'est celui que nous avons adopté pour nos essais. Pour parvenir à ce but, nous avons tamisé les sels, préalablement broyés dans un broyeur à boulets. Nous avons utilisé les fractions comprises entre les tamis n°60 (largeur de la maille: 0,27 mm) et n°80 (0,197 mm), soit un diamètre moyen des grains de 0,23 mm environ.

Dans un petit bécher, nous introduisons 100 g de solution saturée, 25 g de sel et la quantité de solution de collecteur correspondant à 1000 g/tonne.

Pour que le sel se trouve aussi exactement que possible dans les conditions de la flottation, nous opérons comme dans le cas d'un "conditionnement": le tout est agité pendant une minute avec la machine à flottation, tournant à la vitesse de 900 t/mn. Le produit est ensuite essoré sur buchner pendant 1 heure et séché pendant 24 heures dans un dessiccateur à anhydride phosphorique.

5) Vitesse de mouillage du chlorate de strontium:

a) Vitesse de mouillage du chlorate de strontium seul:

Nous avons fait 3 essais et nous avons obtenu les mesures suivantes:

Nb de cc absorbés	temps (en secondes)			
	I	II	III	Moy.
0,1	4	4	3	4
0,2	8	8	7	8
0,3	12	13	11	12
0,4	16	19	15	17
0,5	21	24	19	21
0,6	27	31	25	28
0,7	33	37	31	34
0,8	40	46	37	41
0,9	47	51	43	47
1,0	54	58	49	54
1,2	68	74	63	68
1,3	76	82	71	76

Tableau 9.

ce qui nous donne comme vitesse de mouillage:

$$V = \frac{1,3 \times 60}{76} = 1,03 \text{ cc/mn}$$

b) Vitesse de mouillage du chlorate de strontium en présence de collecteurs:

Nous avons obtenu les résultats suivants résumés dans le tableau ci-dessous:

Nature du collecteur	V_0	V
/	1,03	I
Arquad C	0,57	0,55
Amylaxanthate	0,53	0,52
Oléate (Na)	0,0436	0,042

Nature du collecteur	V_a	V
Stannopon L	0,033	0,032
Marvepon D.B.	0,029	0,028
Acide oléique	0,0048	0,0046
Armac H.T.D.	0,0040	0,0038

V_a = vitesse absolue en cc/mn V (vitesse relative) = $\frac{V_a}{1,03}$

Tableau IO.

Ainsi la vitesse de mouillage du chlorate de strontium en présence d'acide oléique et d'Armac H.T.D. est de 250 à 300 fois plus petite que pour le chlorate seul.

Les courbes représentatives des vitesses ont été tracées sur la figure (I7).

Ces courbes nous montrent que ce sont les acétates d'amines (Armac H.T.D.) et les acides gras (Acide oléique) qui donnent le meilleur rendement dans la flottation du chlorate de strontium.

6) Vitesse de mouillage du chlorure de strontium:

Le chlorure de strontium utilisé est le chlorure de strontium pur Prolabo ($\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

a) Vitesse de mouillage du chlorure seul:

Nous avons fait deux mesures et nous avons obtenu les résultats suivants: (tableau II. p.72).

ce qui nous donne comme vitesse moyenne de mouillage:

$$V = \frac{2 \times 60}{14,5} = 8,2 \text{ cc/mn}$$

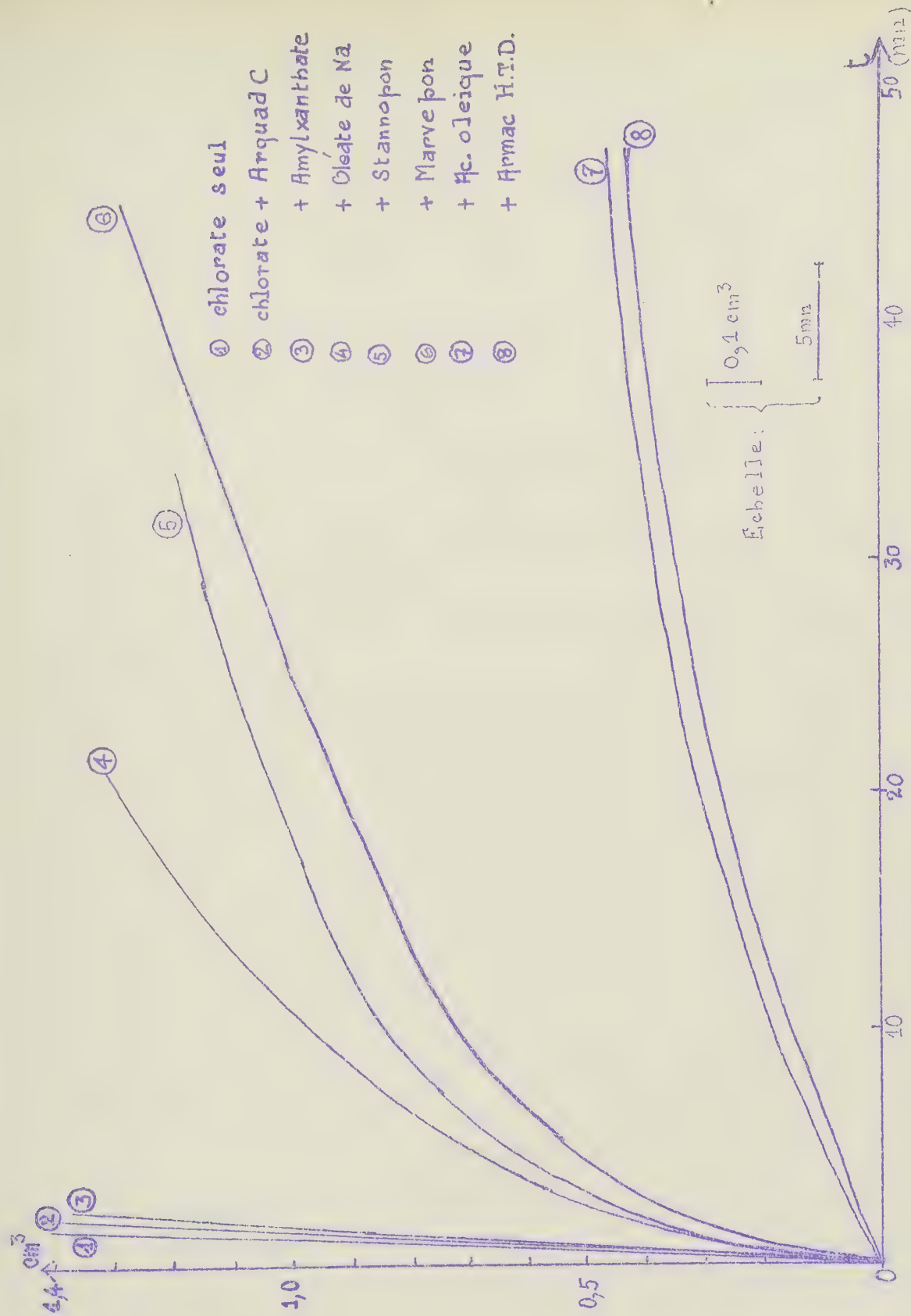


Fig 17. Vitesse de mouillage du chlorate de strontium en présence de collecteurs (en cm^3/min)

Nb de cc absorbés	temps (en s)		
	I	II	Moy.
0	0	0	0
0,5	3	3	3
1,0	6	7	6,5
1,5	10	11	10,5
2,0	13	16	14,5

Tableau II.

b) Vitesse de mouillage du chlorure de strontium en présence de collecteurs:

Nous avons obtenu les résultats suivants réunis dans le tableau ci-dessous:

Nature du collecteur	V_0	V
/	8,2	I
Arquad C	7,5	0,91
Amylaxanthate	7,05	0,86
Marvepon D.B.	5,20	0,63
Stannopon L	0,27	0,032
Acide oléique	0,0009	0,0001
Armac H.T.D.	0,0008	0,0001

$$V_0 = \text{vitesse absolue en cc/mn} \quad V (\text{vitesse relative}) = \frac{V_0}{8,2}$$

Tableau I2.

Les courbes représentatives des vitesses de mouillage ont été tracées sur la figure (I8). La vitesse de mouillage n'est pratiquement pas influencée par l'Amylaxanthate, l'Arquad C et le Marvepon D.B.

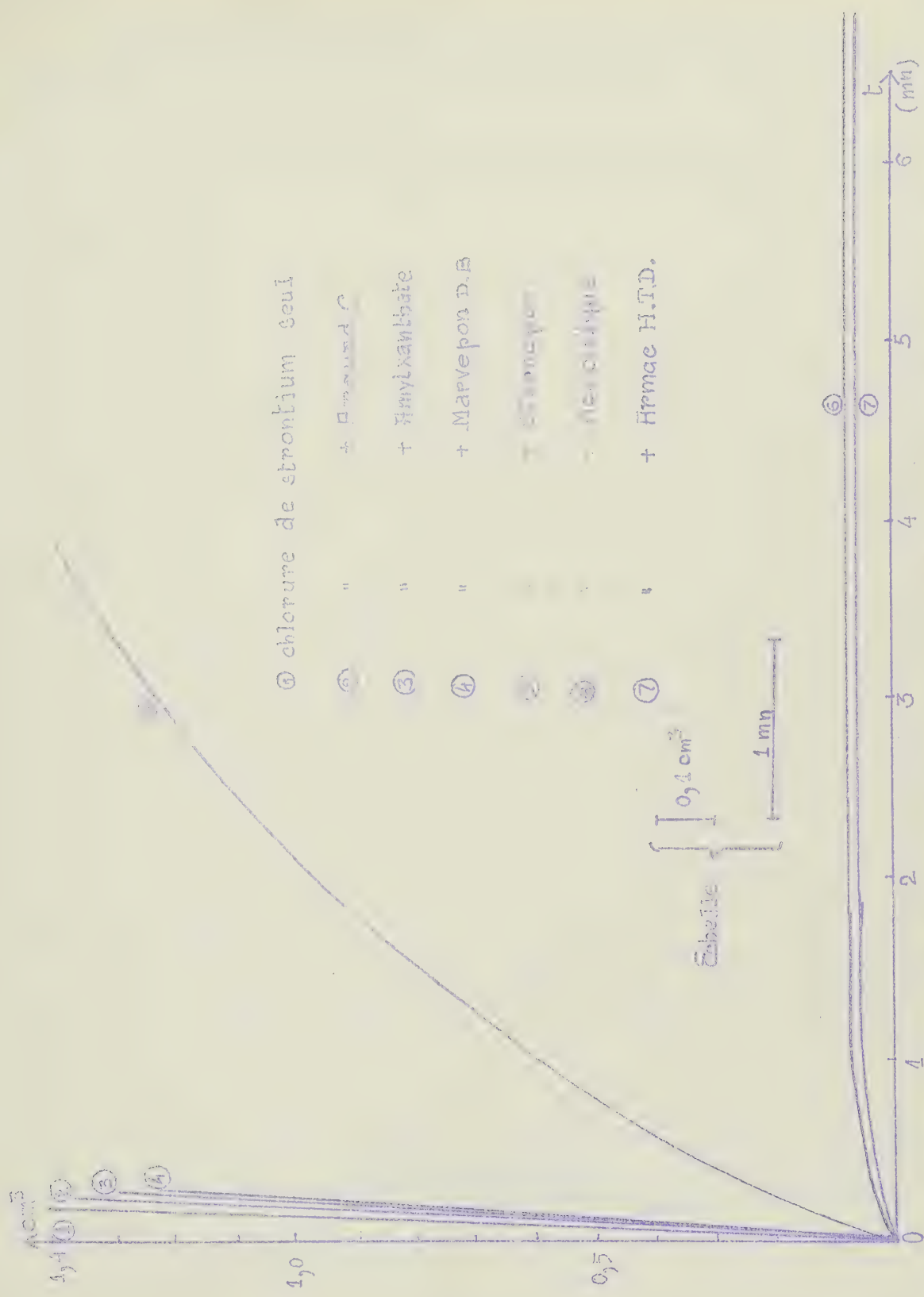


Fig 48. Vitesse de mouillage du chlorure de strontium en presence de collecteurs
(en cm³/mn)

Par contre, elle est 10.000 fois plus faible en présence d'acide oléique et d'Armac H.T.D.

III. ESSAI DE SEPARATION DU MELANGE BINAIRE CHLORATE-CHLORURE DE STRONTIUM:

I) la comparaison des figures (I7) et (I8) et des tableaux (IO) et (I2), nous montre l'analogie frappante des résultats obtenus avec le chlorate de strontium et le chlorure de strontium. Pour les mêmes collecteurs, employés dans les mêmes conditions, nous avons obtenu dans tous les cas des résultats à peu près voisins. Il ne semble donc pas à priori qu'une séparation soit possible.

Toutefois nous avons fait quelques essais de flottation, d'une part avec l'acide oléique, qui donne les vitesses de mouillage les plus faibles, et le Marvepon, dont l'effet est à peu près nul sur le chlorure de strontium, et, d'autre part, avec l'oléate de sodium pour le chlorure de strontium parce que nous n'avons pu obtenir de mesure de vitesse de mouillage correcte.

Nous ne parlerons pas ici de la technique car elle a été décrite en détail par LORAIN et FAUGERAS (I) et (2).

Nous avons obtenu les résultats suivants en opérant avec 200 g de sel dans la cuve de 800 cc. Les quantités de réactif utilisé sont de 1000 g/tonne et la dilution de pulpe est de 1/4.

Nos résultats sont consignés dans le tableau (I3) page 75, où:

$$p(\text{rendement}) = \frac{\text{masse du concentré}}{\text{masse du concentré} + \text{masse du résidu}}$$

t = durée de la flottation en mn.

	Collecteurs	t	Aspect et qualité de la mousse	P %
$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	Marvepon D.B.	I.30	Mousse peu abondante et peu chargée	22
	Acide oléique	I	Mousse abondante et chargée	89
$\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Marvepon D.B.	I.30	Mousse peu chargée	8
	Acide oléique	I	Mousse abondante fine et chargée	97
	Oléate de sodium	I	Mousse abondante moyennement chargée	62

Tableau I3.

Il nous est donc impossible de faire une séparation (même grossière) du binaire chlorure de strontium-chlorate de strontium avec les collecteurs que nous avons utilisés. Le résultat de ces essais confirme bien d'ailleurs les résultats obtenus par les mesures de vitesses de mouillage, à savoir que les acides gras sont d'excellents collecteurs pour faire flotter ces deux sels.

Dans le but d'obtenir des rendements différents, nous avons mesuré à nouveau les vitesses de mouillage en ajoutant au collecteur des activants et des dépresseurs. Les activants seront utilisés avec des collecteurs donnant des mauvais rendements. Au contraire, nous utiliserons les dépresseurs avec des collecteurs conduisant à de bons rendements, le dépresseur ayant pour rôle de retarder (ou même d'empêcher) la flottation d'un sel par rapport à l'autre.

2) Essais d'activation:

Nous avons utilisé comme activant le nitrate de plomb en solution aqueuse à 1% à la dose de 500 g/tonne. La préparation des échantillons est la même que pour les mesures de vitesse de mouillage précédentes. Nous introduisons l'activant avant le collecteur car le rendement est meilleur que dans le cas inverse.

Nous avons obtenu les résultats suivants:

	A Collecteur	V'_0	V'	V
$SP(ClO_3)_2$	Amylxanthate	0,79	0,76	0,52
	Arquad C	0,70	0,68	0,55
	Marvepon	0,042	0,041	0,028
	Stannopon L	0,015	0,015	0,032
$PbCl_2, 6H_2O$	Amylxanthate	4,3	0,52	0,86
	Arquad C	2,7	0,33	0,91
	Marvepon	4	0,49	0,63
	Stannopon	0,08	0,01	0,032

avec V'_0 = vitesse absolue en cc/mn

$$\left. \begin{aligned} V' &= \frac{V'_0}{1,05} \text{ (pour le chlorate de strontium)} \\ V' &= \frac{V'_0}{8,2} \text{ (pour le chlorure de strontium)} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{avec activant} \\ + \\ \text{collecteur} \end{array}$$

V = vitesse relative sans activant (cf. p.69 et 72).

Tableau I4.

Les essais nous montrent que dans tous les cas l'effet du nitrate de plomb est très peu marqué.

3) Essais de dépression:

Nous avons utilisé comme dépresseur le tannin en solution aqueuse à 1% à la dose de 500 g/tonne.

Nous avons alors obtenu les résultats suivants:

	Collecteur	V' cc/mn	V' avec tanin	V sans dépresseur
$Sr(ClO_3)_2$	Armac H.T.D.	0,77	0,75	0,0038
	Acide oléique	0,36	0,35	0,0046
$SrCl_2, 6H_2O$	Armac H.T.D.	0,07	0,009	0,0001
	Acide oléique	0,02	0,02	0,0001

Tableau I5.

On s'aperçoit que le tanin joue un rôle très marqué de dépresseur avec le chlorate de strontium et le chlorure de strontium. La séparation du mélange de ces deux sels se présente donc comme particulièrement difficile et ne peut être réalisée avec les réactifs que nous avons employés.

IV. ESSAI DE SEPARATION DU MELANGE BINAIRE CHLORATE DE STRONTIUM - CHLORATE DE SODIUM:

DURAND (5) a étudié la variation de rendement en fonction de la quantité de collecteur pour la flottation du chlorate de sodium par l'acide oléique. De notre côté, nous avons fait une étude analogue avec le chlorate de strontium (cf. tableau I6).

Q (g/T)	$NaClO_3$	$Sr(ClO_3)_2$
500	12	80
1000	20	89

Tableau I6.

où: Q = quantité d'acide oléique en g/tonne.

Nous pouvions donc espérer séparer ces deux produits puisqu'il y a une très nette différence de comportement des deux chlorates vis à vis de l'acide oléique. Il était intéressant d'étudier cette séparation par suite de la très grande solubilité de ces deux sels. Or nous n'avons pas pu pratiquement réaliser cette séparation (viscosité trop grande de la solution saturée mixte de ces deux sels, essorages difficiles etc...).

V. CONCLUSION:

En résumé nous pouvons dire que le chlorate de strontium flotte très bien avec les acides gras (acide oléique) et les sels d'amines (Armac H.T.D.). Il en est de même pour le chlorure de strontium. Les activants, tels que le nitrate de plomb, ne semblent jouer aucun rôle, tandis que les dépresseurs, tels que le tanin, ont une action déprimante assez marquée, action identique d'ailleurs pour les deux sels.

Le parallélisme observé peut s'interpréter en admettant que les anions Cl^- et ClO_3^- n'ont qu'une influence secondaire et que seul le cation Sr^{++} joue un rôle prépondérant.

Cette hypothèse peut encore se renforcer par le fait que, dans leur ensemble, il y a beaucoup de rapprochements à faire entre les résultats observés par DURAND avec le chlorate de baryum et le chlorure de baryum (Même action avec 5 sur 7 des collecteurs utilisés, rôle identique joué par le nitrate de plomb et le tanin). Or si l'on admet que Ba^{++} et Sr^{++} (liés à ClO_3^- et Cl^-) jouent le rôle principal, on peut facilement en déduire que tous deux, métaux alcalino-terreux, présentent une activité à peu près identique vis à vis des réactifs utilisés.

RESUME ET CONCLUSIONS

Les principaux résultats de notre travail peuvent être ainsi résumés:

I

- 1) Des études faites par thermogravimétrie dans une thermobalance ont confirmé qu'il n'existait pas d'hydrates du chlorate de strontium pour des températures supérieures ou égales à 20°C.
- 2) Ce sel est très soluble dans l'eau et sa solubilité varie très peu avec la température. De 64,0 g pour 100 g de solution saturée à 25°C, elle passe à 65,6 g à 60°C. Une courbe de solubilité a été tracée entre ces deux températures.
- 3) De même la solubilité, à 25°C, dans les mélanges hydroéthanoliques a été étudiée pour des titres en alcool variant entre 0 et 100%. Le sel est insoluble dans l'alcool absolu et, pour des titres inférieurs à 30% en alcool, la présence d'alcool n'influe guère sur la solubilité dans l'eau.
- 4) Nous avons effectué le diagramme de diffraction aux rayons X de ce sel, et nous avons calculé ses distances réticulaires.

II

- I) Une nouvelle préparation des chlorates alcalino-terreux (mise au point dans le cas du chlorate de strontium) est proposée.

La méthode fait appel à un gaz, le bioxyde de chlore ClO_2 , que l'on sait préparer maintenant industriellement avec des rendements de l'ordre de 90%. Ce gaz est absorbé par une so-

lution d'hydroxyde alcalino-terreux. On obtient un mélange équimoléculaire de chlorite et chlorate. Par action de l'ozone sur ce mélange, le chlorite se décompose en bioxyde de chlore et hydroxyde du métal alcalino-terreux. Ce dernier, sous l'action combinée de l'ozone, et du bioxyde de chlore, fournit du chlorate. On peut donc absorber entièrement le bioxyde de chlore, formé dans cette deuxième réaction.

On sépare ensuite le chlorate de l'excès d'hydroxyde par action du gaz carbonique.

On obtient de cette façon, avec des rendements de l'ordre de 90-95% (compté à partir du bioxyde de chlore), un produit à 99,8% de pureté. Il peut être purifié par cristallisation avec des solutions saturées de ce même sel. On élimine ainsi le chlorure de strontium, principale impureté, et on obtient un sel pur titrant 99,8%.

2) Au cours de nos opérations, nous avons eu à mesurer des mélanges de chlorures, chlorates et chlorites. Nous discutons les méthodes que nous avons trouvées dans la littérature et indiquons celles que nous avons adoptées et mises au point dans le cas qui nous intéressait.

III

La pyrolyse du chlorate de strontium a été étudiée sous vide et sous la pression atmosphérique.

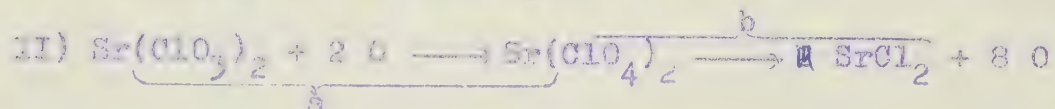
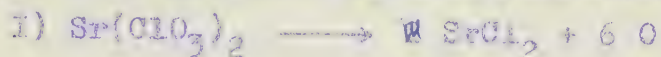
1) Sous vide (1/100 de mm de mercure), il se décompose à partir de 285°C. Jusqu'à 340°C, la décomposition est très lente, mais, à partir de cette température, elle s'accélère. Les produits de décomposition sont uniquement du chlorure et de l'oxygène:



Le chlorate de strontium ne commence à fondre qu'aux environs de 400°C.

2) Sous pression atmosphérique, il se forme en plus du perchlorate de strontium.

On a tout lieu de penser que la décomposition est de type complexe, comportant deux réactions parallèles, la deuxième se divisant elle-même en deux réactions consécutives:



La réaction II b n'intervient qu'aux températures élevées et, à 400°C, il ne reste, au stade final, que du chlorure et de l'oxygène.

IV

En vue de pallier la difficulté de séparation du mélange chlorure-chlorate de strontium dans la préparation électrolytique, nous avons pensé que, peut-être, la flottation pourrait résoudre ce problème. Aussi avons nous fait quelques essais dans ce sens.

1) Les mesures de vitesses de mouillabilité du chlorate de strontium, en présence de réactifs de flottation, par sa solution saturée, nous indiquent que ce sel, convenablement broyé et calibré, flotte avec de bons rendements si on emploie les acides gras (acide oléique) ou les sels d'amines (Armac H.T.D.).

2) Nous avons obtenu des résultats analogues avec le chlorure de strontium, aussi la séparation chlorate-chlorure de strontium se présente-t-elle comme un problème particulièrement difficile.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LORAIN, Contribution à l'étude de la flottation des sels solubles, Thèse, Clermont-Ferrand, 1950.
- (2) P. FAUGERAS, Contribution à l'étude de la flottation des sels solubles, Thèse, Clermont-Ferrand, 1950.
- (3) P. REMY-GENNETÉ et G. DURAND, Bull.Soc.Chim., 1954, 5, 549.
- (4) P. REMY-GENNETÉ et G. DURAND, Bull.Soc.Chim., 1955, 9, 1059.
- (5) G. DURAND, Contribution à l'étude du chlorate de baryum, Diplôme d'Etudes Supérieures, Clermont-Ferrand, 1954.
- (6) PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome IV, Masson et C^{ie}, Paris, 1958, 638.
- (7) P. REMY-GENNETÉ et P. PHILIBERT, Bull.Soc.Chim., 1956, 5, 746.
- (8) WAGNER, Ind.Eng.Chem., 1925, II 83.
- (9) POTILITZIN, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1889, 21, 451.
- (10) MILIUS et FUNK, Ber., 1897, I 718.
- (11) KOHLRAUSCH, Ber. Berl. Akad., 1897, 90.
- (12) HERING, Bull.Soc.Chim., 1947, 3-4, 333.
- (13) P. REMY-GENNETÉ et M^{lle} BOURHIS, Bull.Soc.Chim., 1950, 12, II 59.
- (14) F. LINKE, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 5797.
- (15) X-Ray Powder Diffraction Data Cards, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1957.
- (16) VAUQUELIN, Ann. Chim. Phys., 1815, 95, 91.
- (17) MOORE, B. P., 20384-1899.
- (18) P. REMY-GENNETÉ et P. PHILIBERT, Bull.Soc.Chim., 1957, 7, 872.
- (19) J. B., Revue des Produits Chimiques, 1946, 15-16, 133.
- (20) CAMPICHE, Studien zur Darstellung von Chlordioxyd, Thèse, Zürich, 1948.

BIBLIOGRAPHIE (suite)

- (21) W.W.NORTHGRAVES, B.H.NICOLAISEN, Paper Mill News, 1956, 79, 10.
- (22) CARON et RAQUET, Analyse Chimique Quantitative, Vuibert, Paris, 1947, 311.
- (23) Ibid., p. 196.
- (24) G.BENIER, Nature des amidons oxydés au bioxyde de chlore et au chlorite acide, Thèse, Paris, 1955, 82.
- (25) E.STEMPFEL, Contribution à l'étude de quelques hydroxydes métalliques, Thèse, Strasbourg, 1929, 21.
- (26) P.REMY-GENNETÉ, Ann.Chim., 1933, 19, 272-8.
- (27) CHARLOT et BEZIER, Analyse quantitative minérale, Masson et C^{ie}, Paris, 1955, 486.
- (28) S.DEVELLOGLOU, Contribution à l'étude de la flottation des sels solubles, Paris, 1945, 40.
- (29) F.TAGGART, Elements of ore dressing, John Wiley and Sons, New-York, 1951, 546.
- (30) ENSLIN, Chem.Fabrik., 1933, 13, 147.
- (31) GUYER, Chim.Ind., 1949, 62 II, 135.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION:	I
PREMIERE PARTIE:	
ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES.	3
I. Méthodes d'analyse du chlorate de strontium.	3
II. Recherche de l'existence d'un hydrate à température ordinaire	5
III. Solubilité dans l'eau du chlorate de strontium	7
IV. Solubilité du chlorate de strontium dans les mélan- ges hydroéthanoliques. Variation du poids spéci- fique.	12
V. Spectre de diffraction aux rayons X.	18
DEUXIEME PARTIE:	
NOUVELLE PREPARATION DU CHLORATE DE STRONTIUM.	20
I. Partie théorique	20
II. Dosage d'un mélange de chlorite, chlorate et chlo- rure.	26
III. Partie expérimentale.	32
Conclusion.	43
TROISIEME PARTIE:	
DECOMPOSITION THERMIQUE DU CHLORATE DE STRONTIUM.	46
I. Décomposition sous vide	47
II. Décomposition sous pression atmosphérique	55
Conclusion.	61

QUATRIEME PARTIE:

ETUDE DE LA FLOTTATION DU CHLORATE DE STRONTIUM. . .	62
I. Rappel de quelques notions fondamentales sur la flottation des sels solubles.	62
II. Mesure des vitesses de mouillage	65
III. Essai de séparation du mélange binaire chlorate- chlorure de strontium.	74
IV. Essai de séparation du mélange binaire chlorate de strontium-chlorate de sodium	77
V. Conclusion.	78
RESUME ET CONCLUSIONS.	79
BIBLIOGRAPHIE.	82

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Calcul des Réacteurs Tubulaires
dans le cas de Réactions entre Gaz catalysées
par une phase solide

Vu et Approuvé

Clermont-Ferrand, le Février 1958

Le Doyen de la Faculté des Sciences

DELANGE

Vu et Permis d'Imprimer

Le Recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand

LOUIS

